

Test eines mikroskopischen Modells für die Spin-Spin-Relaxation  
von  $\text{Fe}^{3+}$  in gefrorener wässriger Lösung  
durch Mössbauer-Messungen

von  
Karl Wimmer  
—  
aus  
Fürth

1979  
—





Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41546211\\_0100](https://archive.org/details/IA41546211_0100)



Test eines mikroskopischen Modells für die Spin-Spin-Relaxation  
von  $\text{Fe}^{3+}$  in gefrorener wässriger Lösung  
durch Mössbauer-Messungen

Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen  
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg  
zur  
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Karl Wimmer

aus

Fürth



Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen  
Fachbereichen der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung:

18. Juli 1979

Vorsitzender der Promotionskommission: Prof. Dr. H. Wegener

Erstberichterstatter:

Prof. Dr. H. Wegener

Zweitberichterstatter:

Prof. Dr. G. Ritter

## Inhalt:

Seite

|                                                                                 |    |
|---------------------------------------------------------------------------------|----|
| Einleitung                                                                      | 1  |
| I. Theorie: Das C-Modell                                                        |    |
| 1. Das physikalische System                                                     | 4  |
| 2. Das Eigenwertproblem                                                         | 5  |
| 3. Der Liouville-Raum-Formalismus                                               | 8  |
| 4. Der Mössbauer-Absorptionsquerschnitt                                         | 9  |
| 5. Die Dyson-Gleichungen                                                        | 13 |
| 6. Die Matrixelemente des Liouville-Operators                                   | 14 |
| 7. Die Matrixelemente des Massenoperators                                       | 15 |
| 8. Die Relaxationsmatrix und die Relaxationsfrequenzen                          | 18 |
| 9. Die Ligandenfeldenergien                                                     | 21 |
| 10. Das Frequenzspektrum des Wärmebades                                         | 24 |
| 11. Zusammenstellung der wichtigsten Ergebnisse und Eigenschaften des C-Modells | 30 |
| II. Experimentelle Überprüfung                                                  |    |
| 1. Die Meßapparatur                                                             | 37 |
| 2. Die Mössbauer-Absorber                                                       | 38 |
| 3. Das Auswerteverfahren                                                        | 40 |
| 4. Das Computerprogramm                                                         | 43 |
| 5. Die Versuchsbedingungen                                                      | 46 |
| 6. Meßergebnisse und Diskussion                                                 | 48 |
| Zusammenfassung                                                                 | 58 |



## EINLEITUNG

Im einfachsten Fall spiegeln die Linien von Mössbauer-Spektren paramagnetischer Substanzen das Eigenwertproblem der Hyperfein-Wechselwirkung (WW) zwischen Kern und Elektronenhülle wider. Bei einer Vielzahl von Experimenten findet man jedoch Abweichungen davon, angefangen bei Linienverbreiterungen und -verschiebungen bis hin zum völligen Kollaps der spektralen Struktur. Man bezeichnet diese Erscheinungen pauschal als "Relaxationseffekte" und macht Fluktuationen in der Elektronenhülle des Mössbauer-Atoms dafür verantwortlich.

Die mit der Bewegung des elektronischen Spins verknüpften Zeitkonstanten  $\tau_s$  entscheiden über das Erscheinungsbild des Spektrums; sie sind zu vergleichen mit den charakteristischen Zeiten des Kerns, etwa der Kernspin-Präzessionszeit und der mittleren Lebensdauer. Die eingangs erwähnte einfache Situation entspricht dem Grenzfall sehr langsamer Relaxation, d.h.  $\tau_s \rightarrow \infty$ , während die ungewöhnlichsten Spektren dann gemessen werden, wenn Kern- und Hüllenzeiten von derselben Größenordnung sind.

Die anschauliche Vorstellung eines elektronischen Spins, der in einer statistischen Folge von Sprüngen seine Einstellungen wechselt, führte zur Entstehung der sog. "stochastischen Modelle". Die Relaxationsrate, d.h. die Sprunghäufigkeit pro Zeit, wird darin üblicherweise durch eine phänomenologische Frequenz  $\Omega$  erfaßt, die bei der Auswertung von Messungen als Fitparameter behandelt wird. Vorhersagen über die Größe dieser Frequenz sind dabei nicht möglich; allenfalls kann im nachhinein der gemessene  $\Omega$ -Wert in Abhängigkeit von der Struktur und vom Zustand der Probe diskutiert werden.

Ein solches Modell von van der Woude /1/ diente vor einiger Zeit zur Interpretation von Mössbauer-Messungen, die von Sontheimer /2/ an unserem Institut durchgeführt wurden. Gegenstand der Untersuchung waren gefrorene wässrige Lösungen von  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ; sie wurden bei der Temperatur des flüssigen

Heliums in starken äußeren Magnetfeldern bis zu 80kG gemessen. Für die Relaxationsfrequenz  $\Omega$  ergab sich dabei u.a. ein  $R^{-6}$ -Gesetz, wobei R den mittleren Abstand zweier Fe-Ionen in der glasartigen Substanz bezeichnet. Dieser Befund wurde der Abstandsabhängigkeit der relaxationsverursachenden magnetischen Dipol-Dipol-WW zugeschrieben.

Die vorliegende Arbeit knüpft an diese Untersuchung an, berücksichtigt aber die Entwicklung, die in den letzten Jahren in der Theorie der Relaxationsspektren stattgefunden hat. Es hat sich allgemein der "Liouville-Raum-Formalismus" von Zwanzig /3/ durchgesetzt, der von Gabriel /4/ und Schwegler /5/ erstmals konsequent zur Beschreibung von Mössbauer-Spektren verwendet wurde. Er erleichtert die Aufstellung von gemeinsamen Ausgangsgleichungen für die verschiedenen Relaxationsmechanismen und gestattet die Klassifizierung der früheren Ansätze.

Er wird im Teil I dieser Arbeit benutzt, um für den Spezialfall eines amorphen Systems die sonst kaum zugängliche paramagnetische Spin-Spin-Relaxation durch ein quantenmechanisches Modell zu beschreiben. Dazu wird zunächst das betrachtete System näher definiert und zur weiteren Analyse formal aufgliedert. Die Bezeichnung "C-Modell" findet dabei ihre Erklärung. Danach wird der Liouville-Raum-Formalismus skizziert und auf den Mössbauer-Absorptionsquerschnitt angewandt. Für die darin auftretenden "Supermatrixelemente" ergibt sich ein System von Bestimmungsgleichungen, dessen von der Relaxation herrührender Anteil in die Form einer nicht-hermiteschen Matrix gebracht wird. Die Größenordnung dieses Anteils ist durch mehrere enthaltene Relaxationsfrequenzen bestimmt, die an die Stelle der einheitlichen Frequenz  $\Omega$  in früheren Beschreibungen treten. Wesentlichstes Ergebnis ist dabei eine Berechnungsvorschrift, die es gestattet, das Relaxationsverhalten der betrachteten Probensubstanz anhand ihrer mikroskopischen Eigenschaften vorherzusagen. Den Schlüssel zum Verständnis der resultierenden Relaxationsfrequenzen bilden die Ligandenfeldenergien in der glasartig strukturierten Sub-

stanz. Sie werden vereinfacht in Störungsrechnung ermittelt und zur Berechnung eines für die Probe charakteristischen Frequenzspektrums herangezogen. Dessen wichtigste Eigenschaften und Abhängigkeiten werden schließlich im Hinblick auf die experimentelle Überprüfung des Modells diskutiert.

Der Weg zur Relaxationsmatrix ist durch eine theoretische Arbeit von Vollmann /6/ vorgezeichnet; die Herleitung folgt über weite Strecken der Argumentation einer Vorlesung von H. Wegener /7/. Im Interesse der Prägnanz werden die Gleichungen des I. Teils in einem Maßsystem mit  $\hbar = c = 1$  formuliert.

Im Teil II der Arbeit werden Mössbauer-Messungen vorgestellt, die geeignet sind, die wesentlichen Züge des theoretischen Modells zu dokumentieren. Nach einer Beschreibung der experimentellen Voraussetzungen wird das Vorgehen bei der Auswertung dargestellt. Besonderer Wert wird auf die Wahl der Versuchsbedingungen gelegt. Schließlich werden die Mössbauer-Spektren in einer Zusammenstellung präsentiert, die eine qualitative und quantitative Beurteilung erlaubt.

## I. Theorie: Das C-Modell

### 1. Das physikalische System:

Gegenstand unserer Untersuchung ist ein paramagnetisches Eisen-Salz, das dreiwertige Fe-Ionen in einem "high-spin"-Zustand mit  $S = 5/2$  enthält. Der Bahndrehimpuls ist gequencht ( $L=0$ ), der g-Faktor beträgt im Rahmen der von uns angestrebten Genauigkeit  $g = -2$ .

Jedes  $\text{Fe}^{3+}$ -Ion ist umgeben von sechs  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen in näherungsweise oktaedrischer Anordnung. Eine geringfügige Deformation dieses Hexaquo-Komplexes erzeugt ein Ligandenfeld am Ort des  $\text{Fe}^{3+}$ -Ions, das zu einer Aufspaltung des Hüllengrundzustandes in drei Kramer-Dubletts führt. Bei He-Temperatur sind diese annähernd gleich besetzt.

Um einfache Verhältnisse zu schaffen, legen wir starke Magnetfelder von außen an. Die Dubletts spalten dann durch Zeeman-Effekt in  $2S+1$  Zustände auf, die bis auf kleine Störungen durch das Ligandenfeld energetisch äquidistant liegen. Ihre Besetzung ist im thermischen Gleichgewicht durch die Boltzmann-Statistik bestimmt, wobei die Temperatur durch den Kontakt mit einem Wärmebad konstant gehalten wird.

Löst man das Salz in Wasser, so bleibt in saurem Milieu der  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -Komplex bei der Dissoziation erhalten. Bei raschem Abkühlen erstarrt die Lösung dann zu einem glasartigen Festkörper, in dem die unmittelbare Umgebung des Fe-Ions noch mit der im Einkristall vergleichbar ist, während im Bereich außerhalb der  $\text{H}_2\text{O}$ -Liganden die ungeordnete Struktur der Flüssigkeit eingefroren ist. Für später vermerken wir insbesondere, daß mangels einer Vorzugsrichtung beim Einfrieren die Orientierungen der Hexaquo-Komplexe statistisch über die Substanz verteilt und mit den übrigen Lageparametern nicht korreliert sind.

Ebenso zufällig über die Probe verstreut ist der Bruchteil der Fe-Ionen, die gemäß der natürlichen Isotopenhäufigkeit einen

$^{57}\text{Fe}$ -Kern besitzen und sich deshalb als Sonden für den Mössbauer-Effekt eignen. Da also alle vorkommenden Fe-Plätze gleich wahrscheinlich zum Mössbauer-Spektrum beitragen und weil andererseits die Isotopensorte für die Relaxationsvorgänge in der Hülle nicht von Belang sein wird, diskutieren wir im Folgenden den Fall eines Mössbauer-Absorbers, der nur Fe-Ionen der Sorte  $^{57}\text{Fe}$  enthält. Der Kernspin beträgt dann einheitlich  $j^a=3/2$  im angeregten und  $j^g=1/2$  im Grundzustand.

## 2. Das Eigenwertproblem:

Wir wollen zunächst das Eigenwertproblem eines solchen Absorbers im starken äußeren Magnetfeld näher untersuchen. Die Probe bestehe aus N weitgehend gleichartigen  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -Komplexen. Die Energie des n-ten Komplexes  $C^n$  setzt sich zusammen aus Beiträgen der Elektronenhülle und des Kerns sowie der Hyperfein-WW zwischen beiden und schließlich einem Anteil, der vom Ligandenfeld herrührt:

$$2.1. \mathcal{H}_C^n = \mathcal{H}_e^n + \mathcal{H}_{nucl}^n + \mathcal{H}_{hf}^n + \mathcal{H}_{lig}^n$$

Der erste Term ist die elektronische Zeeman-WW:

$$2.2. \mathcal{H}_{el} = -b S_z, \text{ mit } b := g\mu_B \cdot H_{ext}$$

$S_z$  ist die z-Komponente des Hüllenspins,  $\mu_B$  das Bohr'sche Magneton und  $H_{ext}$  das äußere Magnetfeld. Das Koordinatensystem ist so gewählt, daß das Feld nur eine Komponente in z-Richtung hat; deren Vorzeichen ist festgelegt durch die Vereinbarung  $b > 0$ .

Beim Kern müssen wir zwischen dem angeregten (a) und dem Grundzustand (g) unterscheiden:

$$2.3. \mathcal{H}_{nucl}^{\delta} = \omega_0 \delta_{\delta a} - H_{ext} \mu^{\delta} \cdot j_z^{\delta} / j^{\delta}$$

$\omega_0$  ist die Anregungsenergie,  $\mu$  das magnetische Moment des Kerns.

Die Hyperfein-WW schreiben wir fürs erste noch als Skalarprodukt zweier Vektoroperatoren:

$$2.4. \mathcal{H}_{hf}^3 = - \text{Hint} \mu^{\delta} (\vec{S} \cdot \vec{j}^{\delta}) / (S j^{\delta})$$

$\mathcal{H}_{lig}$  wird später angegeben und begründet.

Ein Energieaustausch zwischen jeweils zwei Komplexen kann durch die magnetische Dipol-Dipol-WW ihrer Hüllenspins erfolgen:

$$2.5. \mathcal{H}_{dip^n - dip^{n'}} = (g \mu_B)^2 (\vec{S}_n \cdot \vec{S}_{n'} - 3 \vec{e}_{nn'} (\vec{e}_{nn'} \cdot \vec{S}_n) \vec{S}_{n'}) / R_{nn'}^3$$

$R_{nn'}$  ist der Abstand der beiden Spins  $n$  und  $n'$ ,  $\vec{e}_{nn'}$  ein Einheitsvektor auf der Verbindungslinie zwischen ihnen. Die Ankoppelung an das "Gitter" über Spin-Bahn-WW ist wegen  $L=0$  (S-Zustand) unterdrückt und spielt bei den uns interessierenden tiefen Temperaturen keine Rolle. Insgesamt ergibt sich somit:

$$2.6. \mathcal{H}_{tot} = \sum_n (\mathcal{H}_C^n + \sum_{n' \neq n} \mathcal{H}_{dip^n - dip^{n'}})$$

Nun ist von einem Mössbauer-Absorptionsvorgang nur jeweils ein einzelner Fe-Kern betroffen. Es ist deshalb sinnvoll, sich bei der Lösung des Eigenwertproblems zunächst auf ein mikroskopisches Subsystem  $S$  zu beschränken, das diesen Kern enthält. Die Einflüsse der weiteren Umgebung können dann gegebenenfalls später pauschal berücksichtigt werden. Zweckmäßig legt man den Schnitt um  $S$  so, daß die Wechselwirkung  $\mathcal{H}_{SR}$  mit der restlichen Probe  $R$  möglichst klein wird. Im vorliegenden Fall bietet sich der Komplex  $C$  mit dem Mössbauer-Kern als Subsystem an. Wir kennzeichnen ihn mit der Nr. 1 und nehmen folgende Zerlegung vor:

$$2.7. \mathcal{H}_{\text{tot}} = \mathcal{H}_S + \mathcal{H}_R + \mathcal{H}_{SR} \quad , \text{ wobei:}$$

$$\mathcal{H}_S = \mathcal{H}_C'$$

$$\mathcal{H}_R = \sum_{n \neq 1} \mathcal{H}_C^n + \sum_{\substack{n \neq 1 \\ n' > n}} \mathcal{H}_{\text{dip}^n - \text{dip}^{n'}}$$

$$\mathcal{H}_{SR} = \sum_{n \neq 1} \mathcal{H}_{\text{dip}^1 - \text{dip}^n}$$

Da diese Wahl des Subsystems für alles weitere entscheidend ist, wollen wir das im Folgenden entwickelte Modell als "C-Modell" bezeichnen, zur Unterscheidung von dem sog. "A-Modell" von Vollmann, bei dem der Schnitt unmittelbar um das Mössbauer-Atom A gelegt wird unter Aussparung der Ligandeneinflüsse.

Die makroskopische Restprobe R wirkt als Energiereservoir, das die Einstellung des thermischen Gleichgewichts ermöglicht. Wir können sie begrifflich mit dem umgebenden Wärmebad zusammenfassen, durch das die Temperatur T konstant gehalten wird. Die Bezeichnungen Restprobe, Reservoir und Wärmebad werden deshalb von jetzt an alternativ gebraucht.

Betrachten wir nun die energetischen Verhältnisse in einem isolierten Komplex C, so ist bei starken äußeren Feldern der bei weitem dominierende Term die elektronische Zeeman-Aufspaltung. Damit ist aber der elektronische Anteil der Eigenzustände zu  $\mathcal{H}_C$  in guter Näherung zu beschreiben durch die Eigenzustände  $|M\rangle$  des  $S_z$ -Operators. Beschränken wir uns bei der Hyperfein-WW auf die Hauptkomponente

$$2.8. \mathcal{H}_{\text{hf}}^{\delta} = - H_{\text{int}} \mu^{\delta} (S_z j_z^{\delta}) / (S j^{\delta}) \quad ("säkulare Approximation"),$$

so vertauschen  $\mathcal{H}_{\text{nucl}}^{\delta}$  und  $\mathcal{H}_{\text{hf}}^{\delta}$  und haben als gemeinsame Eigenzustände  $|m^{\delta}\rangle$  die Standardbasis im Unterraum der Kernzustände.

Das Eigenwertproblem von C lautet in dieser Näherung:

$$2.9. \mathcal{H}_C^{\delta} |M\rangle |m^{\delta}\rangle = E^{M, m^{\delta}} |M\rangle |m^{\delta}\rangle \quad \text{mit:}$$

$$2.10. E^{M, m^{\delta}} = -bM + \varepsilon^M + \omega_0 \delta_{\delta\alpha} - \mu^{\delta} (H_{ext} + H_{int}(M/S)) (m^{\delta}/j^{\delta})$$

Der Beitrag  $\varepsilon^M$  des Ligandenfeldes soll später in der jeweils niedrigsten zulässigen Ordnung Störungsrechnung berücksichtigt werden. Ebenfalls später vermerken wir noch, daß mit  $\mathcal{H}_C^{\delta}$  offenbar auch  $\mathcal{H}_{tot}$  diagonal in den Koordinaten des Mössbauer-Kerns ist.

### 3. Der Liouville-Raum-Formalismus:

Bevor wir zur Berechnung eines Mössbauer-Spektrums übergehen, wollen wir den Formalismus kurz skizzieren, der sich in der Relaxationstheorie eingebürgert hat. Er ist dem Problem des Mössbauer-Effekts in einer zeitlich fluktuierenden Umgebung im thermischen Gleichgewicht angepaßt und liefert insbesondere eine prägnante Formulierung des Absorptionsquerschnitts. Wir verwenden im Folgenden die Version von Schwegler /5/.

Den Operatoren  $A$  eines physikalischen Systems, z.B. dem Hamiltonoperator  $\mathcal{H}$ , werden "Supervektoren" zugeordnet

$$3.1. \quad A \rightarrow |A\rangle$$

die einen linearen Vektorraum, den sog. "Super-" oder "Liouville-Raum" aufspannen. Ein Skalarprodukt zwischen Supervektoren  $|A\rangle, |B\rangle$  definiert man, wie folgt:

$$3.2. \quad (A|B) := \text{Spur} \{A^+ B \varrho_T\}$$

$\varrho_T$  ist der Dichteoperator des Systems bei der Temperatur  $T$ :

$$3.3. \quad \varrho_T = e^{-\beta \mathcal{H}} / Z$$

$\beta$  steht kurz für  $1/k_B T$ ,  $k_B$  ist die Boltzmannkonstante,  $Z$  die Zustandssumme des Systems.

Die Rolle der Operatoren im gewöhnlichen Zustandsraum übernehmen im Liouville-Raum "Superoperatoren", im Folgenden

immer durch Unterstreichen gekennzeichnet, z.B. L, P, Q. Eine zentrale Rolle spielt dabei der hermite'sche "Liouville-Operator" L, der den zu einem Operator A gehörenden Supervektor  $|A\rangle$  mit dem Hamilton-Operator verknüpft:

$$3.4. \underline{L} |A\rangle = | \mathcal{H} A \rangle - | A \mathcal{H} \rangle = | [\mathcal{H}, A] \rangle$$

Eine wichtige Eigenschaft von L ist:

$$3.5. e^{i \underline{L} t} |A\rangle = | e^{i \mathcal{H} t} A e^{-i \mathcal{H} t} \rangle$$

Mit ihrer Hilfe läßt sich die vom Heisenberg-Bild her geläufige Zeitabhängigkeit eines Operators auf den zugehörigen Supervektor übertragen:

$$3.6. |A(t)\rangle = e^{i \underline{L} t} |A\rangle$$

Weiterhin benötigen wir den Green'schen Superoperator G(z):

$$3.7. \underline{G}(z) = -i \int_{-\infty}^{\infty} \theta(t) e^{-i \underline{L} t} e^{i z t} dt = \frac{1}{z - \underline{L}} ; \theta(t) = \begin{cases} 0 & \text{für } t < 0 \\ 1 & \text{für } t \geq 0 \end{cases}$$

sowie Projektionsoperatoren P, Q, die es gestatten, Teilbereiche aus dem physikalischen System auszuwählen. So könnte P z.B. unser Subsystem, den Hexaquokomplex  $C^1$  mit dem Mössbauer-Kern, herausprojizieren, Q in komplementärer Weise den Rest R der Probe. Von folgenden wichtigen Eigenschaften von P und Q werden wir öfters Gebrauch machen:

$$3.8. \quad \underline{P} \underline{P} = \underline{P}, \quad \underline{Q} \underline{Q} = \underline{Q}, \quad \underline{Q} = \underline{1} - \underline{P}, \quad \underline{P} \underline{Q} = 0$$

#### 4. Der Mössbauer-Absorptionsquerschnitt:

Die uns interessierende Substanz soll in einem Mössbauer-Experiment als Absorber untersucht werden. Unser Ausgangspunkt ist deshalb die z.B. von Blume /8/ begründete Formel für den Absorptionsquerschnitt in Abhängigkeit von der Frequenz  $\omega$  der Strahlung:

$$4.1. \delta_{abs}(\omega) \propto \operatorname{Re} \int_0^{\infty} dt e^{i(\omega + i\Gamma/2)t} \operatorname{Spur} \{ V^{\dagger} e^{-i\mathcal{H}t} V e^{i\mathcal{H}t} g_T \}$$

$\Gamma$  ist darin die natürliche Linienbreite,  $\operatorname{Re}$  bedeutet die Beschränkung auf den Realteil des komplexen Ausdrucks. Die Operatoren  $V^{\dagger}$ ,  $V$  beschreiben die WW des Kerns mit dem Strahlungsfeld. Wir kürzen ab

$$4.2. z = \omega + i\Gamma/2$$

und machen Gebrauch von den Konventionen des Superoperator-Formalismus:

$$4.3. \delta_{abs}(z) \propto \operatorname{Re} \int_0^{\infty} dt e^{izt} C V^{-1} e^{-i\mathcal{L}t} |V^{-1}\rangle$$

Ausführung der Zeitintegration und Verwendung von Gl. 3.7. ergeben schließlich:

$$4.4. \delta_{abs}(z) \propto -\operatorname{Im} C V^{-1} G(z) |V^{-1}\rangle$$

Als nächstes wollen wir den Operator  $V^{-1}$  entwickeln und uns dabei seine Eigenschaften zunutze machen. Wir bilden dazu die Menge aller Dyaden aus den Eigenzuständen unseres Subsystems. Indem wir deren Vollständigkeit ausnutzen, erhalten wir:

$$4.5. V^{-1} = \sum_{M,a,g} \langle m^a | V^{-1} | m^g \rangle |M\rangle \langle M| \otimes |m^a\rangle \langle m^g|$$

Wegen der Wirkung von  $V^{-1}$  treten hier nur solche Dyaden auf, deren linker Teil einen angeregten Zustand des Kerns und deren rechter Teil einen Kerngrundzustand enthält; der elektronische Anteil wird durch  $V^{-1}$  nicht beeinflusst und hat deshalb beiderseits jeweils denselben Zustand  $|M\rangle$ . Unter Verwendung von 4.5. läßt sich der Absorptionsquerschnitt jetzt darstellen als Vielfachsumme:

$$4.6. \delta_{abs}(z) \propto - \text{Im} \sum_{MM'aa'gg'} \langle m^a | V^- | m^g \rangle^* \langle m^{a'} | V^- | m^{g'} \rangle \cdot \\ \cdot (|M\rangle \langle M| \otimes |m^a\rangle \langle m^g| \otimes 1_R | \underline{G}(z) | |M'\rangle \langle M'| \otimes |m^{a'}\rangle \langle m^{g'}| \otimes 1_R)$$

Bei der Auswertung der Matrixelemente in 4.6. haben wir es gemäß 3.2. mit dem Dichteoperator  $\mathcal{G}_T$  des Gesamtsystems zu tun.

$$4.7. \mathcal{G}_T = e^{-\beta \mathcal{H}_{tot}} / Z = e^{-\beta \mathcal{H}_S - \beta \mathcal{H}_R - \beta \mathcal{H}_{SR}} / Z$$

Kann man hier  $\beta \mathcal{H}_{SR}$  im Exponenten vernachlässigen, weil

$$4.8. \mathcal{H}_{SR} \ll k_B T \quad (\text{"Hochtemperatur-Näherung"}),$$

so läßt sich  $\mathcal{G}_T$  faktorisieren in Dichteoperatoren im Unter-  
raum des Subsystems bzw. des Reservoirs:

$$4.9. \mathcal{G}_T = \mathcal{G}_S \cdot \mathcal{G}_R$$

In unseren gefrorenen Lösungen ist  $\mathcal{H}_{SR}$ , nämlich die magnetische Dipol-Dipol-WW, von der Größenordnung einiger mK; die experimentellen Temperaturen andererseits liegen nie unter der des flüssigen Heliums, so daß die Näherung 4.9. gerechtfertigt ist.

Konsequenterweise nehmen wir eine solche Hochtemperatur-Näherung auch innerhalb des Subsystems vor, wobei letztlich nur die elektronischen Zeeman-Energien gegenüber T eine Rolle spielen. Der Kernanteil des statistischen Operators erbringt deshalb nur einen konstanten Vorfaktor.

$$4.10. \mathcal{G}_S = \mathcal{G}_{nucl} \cdot \mathcal{G}_{el} \quad , \text{ mit: } \mathcal{G}_{el} = e^{\beta b S_z} / Z_{el}$$

Wir erinnern uns nun daran, daß aufgrund der säkularen Approximation  $\mathcal{H}_{tot}$  diagonal in der Kernbasis ist. Diese Eigenschaft überträgt sich nach Definition 3.4. auf  $\underline{L}_{tot}$  und gemäß 3.7.

auf  $\underline{G}(z)$ . Die Zahl der Summanden, die zu  $\delta_{abs}(z)$  in 4.6. beitragen, reduziert sich deswegen erheblich:

$$4.11. \delta_{abs}(z) \propto -J_m \sum_{MM'ag} J^{ag} (M|\underline{G}^{ag}(z)|M')$$

Dabei haben wir folgende Abkürzungen eingeführt:

$$4.12. J^{ag} := |\langle m^a | V^- | m^g \rangle|^2$$

$$4.13. |M\rangle := |IM\rangle \langle M| \otimes \underline{1}_{nucl} \otimes \underline{1}_R$$

$$4.14. \underline{G}^{ag}(z) := (|m^a\rangle \langle m^g| |\underline{G}(z)| |m^a\rangle \langle m^g|)$$

Die neu definierten "Super-Dyaden"  $|IM\rangle$  sind bezüglich der durch 3.2. gegebenen Metrik wegen 4.9. orthogonal:

$$4.15. (M|M') = \delta_{MM'} \cdot p^M,$$

wobei wegen 4.10. die statistischen Gewichte  $p^M$  durch

$$4.16. p^M = e^{\beta b^M} / \sum_{M'} e^{\beta b^{M'}}$$

gegeben sind. Mit Hilfe der  $|IM\rangle$  können wir nun auch einen Projektionsoperator  $\underline{P}$  angeben, der den wesentlichen Teil unseres Subsystems auswählt und die in Abschnitt 3. geforderten Eigenschaften aufweist:

$$4.17. \underline{P} := \sum_M |IM\rangle \frac{1}{p^M} \langle M|$$

Insbesondere werden die  $|IM\rangle$  durch  $\underline{P}$  auf sich selbst abgebildet:

$$4.18. \underline{P}|M\rangle = |M\rangle$$

In der Formel 4.11. für  $\delta_{abs}(z)$  ist deshalb die Beschränkung auf  $\underline{P} \underline{G}^{ag}(z) \underline{P}$  erlaubt:

$$4.19. \delta_{abs}(z) \propto -J_m \sum_{MM'ag} J^{ag} (M|\underline{P} \underline{G}^{ag}(z) \underline{P}|M')$$

Die Auswertung der Matrixelemente dieses reduzierten Green'schen Operators wird uns in den nächsten Abschnitten beschäftigen.

## 5. Die Dyson-Gleichungen:

Der Ausdruck für den Mössbauer-Absorptionsquerschnitt enthielt zuletzt ein Produkt aus Superoperatoren:

$$5.1. \underline{P} \underline{G}^{ag}(z) \underline{P} = \underline{P} \frac{1}{z - \underline{L}^{ag}} \underline{P}$$

Diese von der Definition 3.7. herrührende Identität läßt sich unter mehrfacher Verwendung der Projektionsoperator-Eigenschaften umschreiben zu den sog. "Dyson-Gleichungen"

$$5.2. \underline{P} \underline{G}^{ag}(z) \underline{P} = \frac{\underline{P}}{z - \underline{P} \underline{L}^{ag} \underline{P} + i \underline{M}^{ag}(z)}$$

$$5.3. \underline{M}^{ag}(z) = i \underline{P} \underline{L}^{ag} \underline{Q} \frac{1}{z - \underline{Q} \underline{L}^{ag} \underline{Q}} \underline{Q} \underline{L} \underline{P}$$

$\underline{M}^{ag}(z)$  heißt "Massenoperator"; er beschreibt die Ankoppelung des Subsystems an das Reservoir. Ein Verschwinden von  $\underline{M}^{ag}(z)$  bedeutet den Wegfall von Relaxationserscheinungen, z.B. durch Abschalten von  $\mathcal{H}_{SR}$ , und liefert das Mössbauer-Spektrum einer Probe aus isolierten Eisen-Hexaquo-Komplexen.

Wir werden später den Massenoperator in einer Art Störungsrechnung nach Potenzen der S-R-WW entwickeln und in niedrigster Ordnung berücksichtigen. Wir verwenden dazu  $\underline{M}^{ag}(z)$  in einer Darstellung als Zeitintegral:

$$5.4. \underline{M}^{ag}(z) = \int_0^{\infty} dt \underline{P} \underline{L}^{ag} \underline{Q} e^{i(z - \underline{Q} \underline{L}^{ag} \underline{Q})t} \underline{Q} \underline{L} \underline{P}$$

Zunächst aber multiplizieren wir die Dyson-Gleichung 5.2. mit dem Nenner ihrer rechten Seite, machen Gebrauch von der Darstellung 4.12. des Projektionsoperators  $\underline{P}$  und bilden die Matrixelemente mit den Dyaden  $IM$ . So erhalten wir ein System von Bestimmungsgleichungen für die gesuchten Matrixelemente des Green'schen Operators:

$$5.5. z(M'|\underline{G}^{ag}(z)|M) = \sum_{M''} (M'|\underline{L}^{ag}|M'') \frac{1}{p^{M''}} (M''|\underline{G}^{ag}(z)|M) + \\ + \sum_{M''} (M'|\underline{M}^{ag}(z)|M'') \frac{1}{p^{M''}} (M''|\underline{G}^{ag}(z)|M) = \delta_{M'M} p^M$$

Die Berechnung der Koeffizienten dieses Gleichungssystems, d.h. die Auswertung der Terme mit dem Liouville- und dem Massenoperator, ist Gegenstand der beiden nächsten Abschnitte.

## 6. Die Matricelemente des Liouville-Operators:

Die gesuchten Matricelemente zerfallen gemäß unserer Aufteilung des Gesamt-Hamiltons in drei Anteile:

$$6.1. (M'|\underline{L}^{ag}|M'') = (M'|\underline{L}_S^{ag}|M'') + (M'|\underline{L}_R|M'') + (M'|\underline{L}_{SR}|M'')$$

Die Indizierung mit a, g, die an die gesonderte Behandlung der Kernzustands-Dyaden in 4.14. erinnert, überträgt sich nur auf  $\underline{L}_S$ , da  $\underline{L}_R$  und  $\underline{L}_{SR}$  nicht auf den Kern wirken.  $\underline{L}_R$  wirkt auch nicht auf die Elektronenhülle in S, so daß der zweite Term in 6.1. verschwindet. Der erste liefert:

$$6.2. (M'|\underline{L}_S^{ag}|M'') = \delta_{M''M'} \cdot p^{M'} \cdot \omega^{M'ag} \quad \text{mit:}$$

$$6.3. \omega^{M'ag} := E^{M'm^a} - E^{M'm^g}$$

Der letzte Term enthält die magnetische Dipol-Dipol-WW zwischen dem Subsystem und der Restprobe, die sich als Skalarprodukt zwischen dem Spin  $\vec{S}$  des Mössbauer-Ions und einem effektiven Spin  $\vec{T}$  des Reservoirs schreiben läßt:

$$6.4. \mathcal{H}_{SR} = \vec{S} \cdot \vec{T}, \quad \text{mit: } \vec{T} := (g\mu_B)^2 \sum_{n \neq 1} (\vec{S}_n - 3\vec{e}_n(\vec{e}_n \cdot \vec{S}_n))/R_n^3$$

Weil  $\vec{T}$  als reiner Wärmebad-Operator mit den Größen des Subsystems kommutiert, darf die Bildung seines thermischen Mittelwertes gesondert durchgeführt werden:

$$6.5. (M' | \underline{L}_{SR} | M'') = (M' | [\bar{S}, |M''\rangle \langle M''|]) \cdot \langle \bar{T} \rangle_T$$

Dabei kommt ein Beitrag nur von der Komponente in der Vorzugsrichtung des Systems, die durch unser starkes, von außen angelegtes Magnetfeld ausgezeichnet ist:

$$6.6. (M' | \underline{L}_{SR} | M'') = (M' | [S_z, |M''\rangle \langle M''|]) \cdot \langle T_z \rangle_T$$

Ein Blick auf 2.2. zeigt die formale Gleichheit des Produktes  $\langle T_z \rangle_T \cdot S_z$  mit der elektronischen Zeeman-WW des Mössbauer-Ions. Wir nehmen das zum Anlaß, die Aufgliederung 2.7. zu revidieren, indem wir nachträglich  $\mathcal{H}_S$  um den Mittelwert von  $\mathcal{H}_{SR}$  bzgl. R erweitern; für  $\mathcal{H}_{SR}$  verbleibt dann die Abweichung von diesem Mittelwert:

$$6.7. \mathcal{H}_S \leftarrow \mathcal{H}_S + \langle T_z \rangle \cdot S_z$$

$$6.8. \mathcal{H}_{SR} \leftarrow \mathcal{H}_{SR} - \langle T_z \rangle_T \cdot S_z = \bar{S} \cdot \Delta \bar{T} \quad \text{mit: } \Delta \bar{T} = \bar{T} - \langle \bar{T} \rangle_T$$

Mit  $\mathcal{H}_S$  müssen auch seine Eigenfunktionen, die Eigenwerte  $E^{Mm^a}$ ,  $E^{Mm^g}$  sowie deren Differenzen  $\omega^{\text{Mag}}$  renormiert werden. Eine numerische Abschätzung ergibt allerdings, daß der Beitrag  $\langle T_z \rangle_T$  von der Magnetisierung unserer paramagnetischen Proben nur eine Korrektur des äußeren Feldes von der Größenordnung Promille erbringt. Sie ist im Weiteren unbedeutend, so daß wir darauf verzichten, die Renormierung in der Schreibweise festzuhalten.

Mit diesen neuen Vereinbarungen verschwindet auch der letzte Term in 6.1. und wir erhalten als Resultat:

$$6.9. (M' | \underline{L}^{ag} | M'') = \delta_{M''M'} p^{M'} \omega^{M'ag}$$

## 7. Die Matricelemente des Massenoperators:

Wir gehen aus vom Massenoperator in der Darstellung 5.4. und benutzen zur Vereinfachung die Eigenschaften der Projektionsoperatoren:

$$7.1. (M' | \underline{L}^{ag}(z) | M'') = \int_0^\infty dt e^{izt} C M' | \underline{L}^{ag} g e^{-i \underline{L}^{ag} Q t} \underline{Q} \underline{L}^{ag} | M'')$$

Davon betrachten wir zunächst  $\underline{Q} \underline{L}^{ag} | M''$ . Von den drei Teilen des Liouville-Operators trägt  $\underline{L}_R$  wie im vorigen Abschnitt nichts bei. Die Wirkung von  $\underline{Q}$  bringt auch den Beitrag von  $\underline{L}_S^{ag}$  zum Verschwinden. Es bleibt:

$$7.2. \underline{Q} \underline{L}^{ag} | M'' = \underline{Q} \underline{L}_{SR} | M'' = (1 - P) \underline{L}_{SR} | M''$$

Der mit  $P$  zusammenhängende Teil der rechten Seite von 7.2. enthält Ausdrücke der Gestalt 6.5., die durch die Renormierung 6.7./8. zu Null werden, so daß

$$7.3. \underline{Q} \underline{L}^{ag} | M'' = \underline{L}_{SR} | M'' \quad \text{und ganz analog:}$$

$$7.4. C M'' | \underline{L}^{ag} Q = C M'' | \underline{L}_{SR}$$

Der Massenoperator ist demnach von mindestens zweiter Ordnung in der aufgrund unserer Einteilung kleinen WW zwischen Subsystem und Reservoir. Die Kleinheit von  $\mathcal{H}_{SR}$  hat uns bereits die Hochtemperatur-Näherung im statistischen Operator erlaubt; diesmal nehmen wir sie zum Anlaß, das Zeitintegral in 7.1. in einer Art Störungsrechnung auszuwerten. Wir entwickeln die Exponentialfunktion im Integranden in eine Taylor-Reihe und vernachlässigen alle Glieder, die  $\underline{L}_{SR}$  enthalten. Die Synthese der verbleibenden Terme ergibt als Näherung niedrigster Ordnung:

$$7.5. e^{-i \underline{L}^{ag} Q t} \approx e^{-i (\underline{L}_S^{ag} + \underline{L}_R) Q t}$$

Wie sich bald deutlicher zeigen wird, enthält der Integrand im wesentlichen eine Korrelationsfunktion von Wärmebadgrößen, die mit einer für  $R$  charakteristischen Korrelationszeit  $\tau_R$  auf Null abfällt. Die Zeitintegration liefert deshalb nur in einem Bereich von der Größenordnung von  $\tau_R$  einen Beitrag, so daß

$$7.6. \mathcal{H}_{SR} \cdot \tau_R \ll 1$$

eine Bedingung für die Gültigkeit der Näherung 7.5. darstellt. Bei der Analyse des korrelationszerstörenden Mechanismus wird sich zeigen, daß unser System diese Bedingung erfüllt.

Mit den Resultaten aus 7.3. bis 7.5. ergibt sich

$$7.7. \langle M' | \underline{M}^{ag}(z) | M'' \rangle = \int_0^\infty dt e^{izt} \langle M' | \underline{L}_{SR} e^{-i(\underline{L}_S^{ag} + \underline{L}_R)t} \underline{L}_{SR} | M'' \rangle$$

Zusätzlich durfte der Projektionsoperator  $\underline{Q}$  im Exponenten bei der in 7.1. vorliegenden Kombination von  $\underline{Q}$ -Operatoren entfallen, wie man z.B. anhand einer Taylorentwicklung der Exponentialfunktion bestätigt. Wir setzen jetzt  $\mathcal{H}_{SR}$  aus 6.8. ein, wobei wir das Skalarprodukt in sphärischen Koordinaten formulieren:

$$7.8. \mathcal{H}_{SR} = \sum_{q=0, \pm 1} (-1)^q S_q \Delta T_q$$

Weiter lassen wir  $\underline{L}_S$  und  $\underline{L}_R$  nach links wirken und erhalten:

$$7.9. \langle M' | \underline{M}^{ag}(z) | M'' \rangle = \sum_{qq'} (-1)^{q'q} \int_0^\infty dt e^{i(z - \omega^{M'ag})t} \cdot (\Delta T_{-q}(t) [S_q(t), |M'\rangle \langle M'|] \Delta T_{-q'} [S_{q'} |M''\rangle \langle M''|])$$

Wieder führen wir die Bildung des thermischen Mittelwertes in R gesondert durch, wobei die ausgeprägte Symmetrie um die z-Achse dafür sorgt, daß von der Doppelsumme nur die Terme mit  $q = q'$  übrigbleiben:

$$7.10. \langle M' | \underline{M}^{ag}(z) | M'' \rangle = - \sum_q \int_0^\infty dt e^{i(z - \omega^{M'ag})t} \langle \Delta T_q(t) \Delta T_{-q} \rangle_T \cdot ([S_q(t), |M'\rangle \langle M'|] [S_q |M''\rangle \langle M''|])$$

Zur weiteren Auswertung entwickeln wir die reinen Hüllen-Operatoren  $S_q$  bzw.  $S_q(t)$  nach den Eigenfunktionen der Hülle. In der Zeitabhängigkeit treten dabei die uns schon bekannten Eigenwerte auf, in denen wir hier aber die Hyperfeinterme als unbedeutend für die Spinbewegung vernachlässigen:

$$\begin{aligned}
 7.11. S_q &= \sum_{\tilde{M}} \langle \tilde{M}+q | S_q | \tilde{M} \rangle | \tilde{M}+q \rangle \langle \tilde{M} | \\
 S_q(t) &= e^{i \underline{L} S_q^2 t} S_q = \\
 &= e^{-i q b t} \sum_{\tilde{M}} e^{i (\epsilon^{\tilde{M}+q} - \epsilon^{\tilde{M}}) t} \langle \tilde{M}+q | S_q | \tilde{M} \rangle | \tilde{M}+q \rangle \langle \tilde{M} |
 \end{aligned}$$

Einsetzen führt auf:

$$7.12. (M' | \underline{M}^{ag} (z = \omega^{M'ag}) | M'') = \rho^{M''} R^{M' M''} \quad , \text{ wobei:}$$

$$7.13. R^{M' M''} = \frac{-1}{2} \sum_q \sum_{\tilde{M}} \int_0^\infty dt e^{i(qb - (\epsilon^{\tilde{M}+q} - \epsilon^{\tilde{M}}))t} \langle \Delta T_q(t) \Delta T_{-q} \rangle_T \cdot \Lambda_{q M}^{M' M''}$$

$$7.14. \Lambda_{q M}^{M' M''} = \sum_{\tilde{M}} \langle \tilde{M}+q | S_q | \tilde{M} \rangle \langle \tilde{M} | S_q | \tilde{M} \rangle ([ | \tilde{M}+q \rangle \langle \tilde{M} |, | \tilde{M}' \rangle \langle \tilde{M}'' | ] \\ | [ | \tilde{M}+q \rangle \langle \tilde{M} |, | \tilde{M}'' \rangle \langle \tilde{M}'' | ] ] \frac{2}{\rho^{M''}}$$

Dabei wurde gleichzeitig die sog. "Heitler-Näherung" vorgenommen, deren Bezeichnung aus der Theorie der Strahlung stammt. Unter Heitler-Näherung versteht man die Vernachlässigung der Frequenzabhängigkeit im Massenoperator. Tatsächlich bewegt sich die Variable  $z$  bei der Aufnahme eines Mössbauer-Spektrums nur im Bereich der Hyperfein-Energien. Ihre Ersetzung durch die Position  $\omega^{M'ag}$  der jeweiligen Mössbauer-Linie verändert den durch die Spinbewegung beherrschten Integranden nur unbedeutend.

Die Auswertung der  $\underline{M}^{ag}(z)$ -Matrixelemente hat also im wesentlichen eine frequenzunabhängige Matrix in den Koordinaten der Hülle ergeben. Sie enthält die WW des elektronischen Spins in unserem als Subsystem ausgewählten Eisen-Hexaquo-Komplex mit dessen Umgebung. Da sie somit den Mechanismus der Spin-Spin-Relaxation beschreibt, wird sie im Folgenden "Relaxationsmatrix" genannt. Ihr genaues Aussehen wollen wir im nächsten Abschnitt bestimmen.

## 8. Die Relaxationsmatrix und die Relaxationsfrequenzen:

Bei der Berechnung der Relaxationsmatrix 7.13./14. stellen wir zunächst fest, daß für  $q=0$  die Kommutatoren und damit

die Summanden  $\Lambda_{0M}^{M'M''}$  verschwinden. Für  $q = \pm 1$  betrachten wir:

$$8.1. ([IM+q] \langle M|, |M' \rangle \langle M'| | [I\tilde{M}+q] \langle \tilde{M}|, |M'' \rangle \langle M''| ]) = \\ = \sigma_{M\tilde{M}}^{\rho M''} (\sigma_{MM'} \sigma_{M'M''} - \sigma_{MM'-q} \sigma_{M'M''+q} - \sigma_{MM'} \sigma_{M'M''-q} s^q + \sigma_{MM'-q} \sigma_{M'M''-q} s^q)$$

s: =  $e^{-\beta b}$  ist der Boltzmannfaktor, um den sich die Besetzungswahrscheinlichkeiten benachbarter Hüllenzustände unterscheiden. 7.14. vereinfacht sich damit zu:

$$8.2. \Lambda_{qM}^{M'M''} = (S(S+1) - M(M+q)) (\sigma_{MM'} \sigma_{M'M''} - \sigma_{MM'-q} \sigma_{M'M''+q} - \sigma_{MM'} \sigma_{M'M''-q} s^q + \sigma_{MM'-q} \sigma_{M'M''-q} s^q)$$

Man bestätigt leicht den Zusammenhang

$$8.3. \Lambda_{-1M}^{M'M''} = \Lambda_{+1M-1}^{M'M''}$$

der die Auflösung der q-Summe in 7.13. ermöglicht:

$$8.4. R^{M'M''} = \sum_M \Lambda_{+1M}^{M'M''} \Omega^M \quad \text{mit:}$$

$$8.5. \Omega^M = -\frac{1}{2} \left( \int_0^\infty dt e^{i(b-\alpha^M)t} \langle \Delta T_+(t) \Delta T_- \rangle_T + \frac{1}{s} \int_0^\infty dt e^{i(b-\alpha^M)t} \langle \Delta T_-(t) \Delta T_+ \rangle_T \right)$$

$$8.6. \alpha^M = \epsilon^{M+1} - \epsilon^M$$

Man kann außerdem noch zeigen, daß sich die beiden Zeitintegrale zu einem einzigen zusammenfassen lassen:

$$8.7. \Omega^M = -\frac{1}{2} \int_{-\infty}^\infty dt e^{i(b-\alpha^M)t} \langle \Delta T_+(t) \Delta T_- \rangle_T$$

Wir haben hier die "Relaxationsfrequenzen"  $\Omega^M$  eingeführt in Anklang an die phänomenologische "Flipfrequenz"  $\Omega$  in von der Woude's stochastischem Modell /1/. Sie haben die Bedeutung von Übergangswahrscheinlichkeiten pro Zeit zwischen den benachbarten Hüllenspin-Einstellungen M und M+1 des Mössbauer-Ions. Mit ihrer Hilfe läßt sich nun die Relaxationsmatrix endgültig und übersichtlich anschreiben:

$$8.8. R^{M'M''} = (S(S+1) - M'(M'+1)) \Omega^{M'} (\delta_{M'M''} - \delta_{M'M''-1} \cdot S) + \\ + (S(S+1) - M'(M'-1)) \Omega^{M'-1} (\delta_{M'M''} \cdot S - \delta_{M'M''+1})$$

Schließlich wollen wir eine weitere äquivalente Darstellung der  $\Omega^M$  angeben, die für die spätere Ausrechnung von Vorteil ist:

$$8.9. \Omega^M = \frac{1}{2} \frac{1}{s-1} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i(b-\alpha^M)t} \langle [\Delta T_+(t), \Delta T_-] \rangle_T$$

Der Kommutator im thermischen Mittelwert gestattet es nämlich, die Abweichungen  $\Delta T_q$  wieder durch die uns bekannten  $T_q$  zu ersetzen:

$$8.10. \Omega^M = \frac{1}{2} \frac{1}{s-1} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i(b-\alpha^M)t} \langle [T_+(t), T_-] \rangle_T$$

Die Darstellung 8.10. zeigt eine zeitliche Korrelationsfunktion von Komponenten des effektiven Reservoir-Spins  $\bar{T}$  im thermischen Gleichgewicht; von ihr ist die Fourier-Transformierte nach einer Energie zu bilden. Das Ergebnis ist ein Frequenzspektrum, das für das Wärmebad charakteristisch ist. Sein Gehalt an der für einen Spinflip von  $M$  nach  $M+1$  aufzuwendenden Energie  $b-\alpha^M$  ergibt die zugehörige Relaxationsfrequenz  $\Omega^M$ .

Die Modifikation der Zeeman-Aufspaltung  $b$  durch die Ligandenfeldbeiträge  $\Omega^M$  macht deshalb die Unterscheidung der  $2S$  Frequenzen  $\Omega^M$  erforderlich, wenn das Wärmebadspektrum strukturiert, d.h. nicht gerade konstant ist. Umgekehrt läßt sich der phänomenologische Ansatz einer einheitlichen Flipfrequenz  $\Omega$  als die Annahme eines "weißen" Rauschspektrums interpretieren.

Im nächsten Schritt werden wir die Ligandenfeldgrößen  $\alpha^M$  einerseits und die Struktur des Frequenzspektrums unserer Restprobe andererseits untersuchen.

## 9. Die Ligandenfeldenergien:

Das Ligandenfeld rührt her von den sechs  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen, die das  $\text{Fe}^{3+}$ -Ion als leicht verzerrtes Oktaeder umgeben. Messungen am  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  /9/ aber auch an vergleichbaren Substanzen /10/, /11/ zeigen, daß diese Deformation des Hexaquo-Komplexes zumeist näherungsweise axiale Symmetrie aufweist. Wir leiten daraus die Berechtigung ab, uns bei der Beschreibung des Ligandenfeldes durch einen Spin-Hamilton auf den achsensymmetrischen Anteil zu beschränken:

$$9.1. \mathcal{H}_{\text{lig}} = D(\hat{S}_z^2 - S(S+1)/3)$$

$\hat{S}_z$  ist die z-Komponente des Spins in einem Koordinatensystem, das nach der Symmetrieachse des Komplexes ausgerichtet und damit i.a. gegen die Magnetfeldrichtung verkippt ist. D charakterisiert die Stärke der WW.

Bei unseren äußeren Feldern ist  $D \ll b$  und die Ligandenfeldbeiträge  $\alpha^M$  verursachen nur geringfügige Modifikationen der einheitlichen Zeeman-Aufspaltung b. Wie im 2. Abschnitt angekündigt, berechnen wir sie deshalb in Störungsrechnung mit Hilfe der Eigenzustände  $|M\rangle$  des  $S_z$ -Operators; dabei begnügen wir uns mit der jeweils niedrigsten nicht-verschwindenden Ordnung. Es zeigt sich, daß in der Mehrzahl der Fälle die erste Ordnung bereits ausreicht:

$$9.2. \alpha^M = \langle M+1 | \mathcal{H}_{\text{lig}} | M+1 \rangle - \langle M | \mathcal{H}_{\text{lig}} | M \rangle \text{ für } M \neq -\frac{1}{2}$$

Die Ausnahme bildet der Fall  $M = -1/2$ . Wegen Invarianz gegen Zeitumkehr, d.h. gegen  $|M\rangle \rightarrow |-M\rangle$ , gilt nämlich:

$$9.3. \langle \frac{1}{2} | \mathcal{H}_{\text{lig}} | \frac{1}{2} \rangle = \langle -\frac{1}{2} | \mathcal{H}_{\text{lig}} | -\frac{1}{2} \rangle,$$

so daß  $\alpha^{-1/2}$  verschwinden würde. Hier gehen wir bis zur zweiten Ordnung:

$$9.4. \alpha^{-1/2} = \sum_{M \neq \frac{1}{2}} \frac{|\langle M | \mathcal{H}_{\text{lig}} | \frac{1}{2} \rangle|^2}{b(M - \frac{1}{2})} - \sum_{M \neq -\frac{1}{2}} \frac{|\langle M | \mathcal{H}_{\text{lig}} | -\frac{1}{2} \rangle|^2}{b(M + \frac{1}{2})}$$

$$9.5. \alpha^{-\frac{1}{2}} = \frac{2}{b} \sum_{M \neq \frac{1}{2}} \frac{KM |X_{\mu q}|^{\frac{1}{2}} > 1^2}{(M - \frac{1}{2})}$$

Zur weiteren Ausrechnung müssen wir die Wirkung von  $\hat{S}_z$  auf die Zustände  $|M\rangle$  kennen. Mit den uns bekannten sphärischen Komponenten  $S_q$  hängt  $\hat{S}_z = \hat{S}_0$  über Drehmatrizen  $D_{q'q}^{(1)}(\alpha, \beta, \gamma)$  zusammen, die man der Literatur [12] entnimmt. Von den darin enthaltenen Euler-Winkeln  $\alpha, \beta, \gamma$  identifizieren wir  $\beta$  mit dem Kippwinkel unseres Komplexes und setzen die beiden anderen o.B.d.A. gleich Null. Der Zusammenhang lautet dann:

$$9.6. \hat{S}_0 = \sum_q S_q D_{q0}^{(1)}(0, \beta, 0)$$

mit den Elementen

$$9.7. D_{q0}^{(1)}(0, \beta, 0) = \begin{cases} \pm \sin \beta / \sqrt{2} & \text{für } q = \pm 1 \\ \cos \beta & \text{für } q = 0 \end{cases}$$

Damit können wir das allgemeine Matrixelement von  $X_{\text{lig}}$ , wie wir es in 9.2. und 9.5. benötigen, ausdrücken durch eine Doppelsumme:

$$9.8. \langle M' | X_{\mu q} | M \rangle = D \left( \sum_{q'} D_{q'0}^{(1)}(0, \beta, 0) D_{0q}^{(1)}(0, \beta, 0) \langle M' | S_q S_r | M \rangle - \delta_{MM'} S(S+1)/3 \right)$$

Zu ihr tragen nur solche Glieder bei, die der nachstehenden Bedingung genügen:

$$9.9. (M' - M) = (q + r)$$

Im Falle  $M' = M$  sind es drei Matrixelemente  $\langle M' | S_q S_r | M \rangle$ , die 9.9. erfüllen und deshalb nicht verschwinden. Sie lassen sich mit der üblichen Spinalggebra berechnen:

$$9.10. \langle M | S_0^2 | M \rangle = M^2 \\ \langle M | S_{\pm 1} S_{\mp 1} | M \rangle = -\frac{1}{2} (S(S+1) - M(M \mp 1))$$

Zusammen mit den Elementen der Drehmatrix in 9.7. ergeben sich daraus durch Summation gemäß 9.8. die Ligandenfeldenergien in erster Ordnung:

$$9.11. \langle M | \mathcal{H}_{lig} | M \rangle = D(M^2 - S(S+1)/3)(3\cos^2\beta - 1)/2$$

Ganz analog geht man bei der Berechnung der entsprechenden Matrixelemente für  $M' \neq M$  vor; man erhält:

$$9.12. \langle M \pm 1 | \mathcal{H}_{lig} | M \rangle = D(M \pm \frac{1}{2}) \sqrt{S(S+1) - M(M \pm 1)} \sin\beta \cos\beta$$

$$9.13. \langle M \pm 2 | \mathcal{H}_{lig} | M \rangle = D \sqrt{(S(S+1) - M(M \pm 1))(S(S+1) - (M \pm 1)(M \pm 2))} \cdot \sin^2\beta/4$$

Mit diesen Resultaten lassen sich schließlich die gesuchten Größen  $\alpha^M$  aus 9.2. bzw. 9.5. angeben (siehe Fig. 1):

$$9.14. \alpha^M = \begin{cases} D(M + \frac{1}{2})(3x^2 - 1) & \text{für } M \neq -\frac{1}{2} \\ -D(D/b)2(9x^4 - 10x^2 + 1) & \text{für } M = -\frac{1}{2} \end{cases}$$

x steht kurz für  $\cos\beta$ .

Die Ligandenfelddifferenzen  $\alpha^M$  hängen also von  $\beta$ , d.h. der Orientierung des verzerrten Hexaquo-Komplexes relativ zum Magnetfeld ab. Im Gegensatz zum Einkristall, wo die Symmetrie nur wenige - wenn nicht gar nur eine - einheitliche Orientierung zuläßt, ist in der statistischen Unordnung der amorphen Substanz keine Raumrichtung von vorneherein ausgezeichnet, so daß jeder Komplex etwas anders geneigt ist. Die  $\beta$ -Abhängigkeit führt deswegen zu breiten Verteilungen der  $\alpha^M$  in der Probe; die Fälle, in denen die Winkelabhängigkeit zufällig eine Nullstelle aufweist, fallen dabei statistisch nicht ins Gewicht.

Die Verteilungsbreiten sind von der Größenordnung der Ligandenfeld-Energien selbst. Das bedeutet insbesondere, daß gemäß

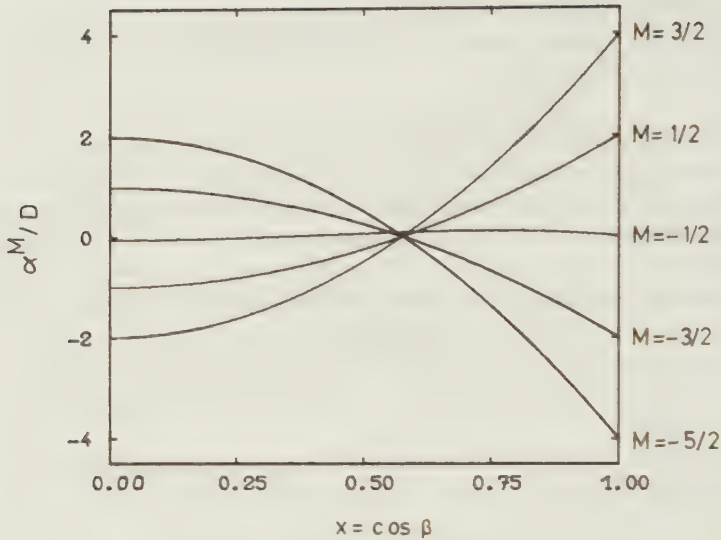


Fig. 1:  $\alpha^M/D$  als Funktion der Orientierung  $x = \cos\beta$  ( $b/D=30$ )

9.14. die in 2. Ordnung Störungsrechnung gewonnene Größe  $\alpha^{-1/2}$  um einen Faktor  $D/b$  weniger streut als die übrigen. Dieser Umstand wird im Folgenden von Bedeutung sein, wenn es um das Frequenzspektrum des Wärmebades geht.

#### 10. Das Frequenzspektrum des Wärmebades:

Als Frequenzspektrum des Wärmebades bezeichnen wir die folgende Fourier-Transformierte:

$$10.1. \Omega(\varphi) = \frac{1}{2} \frac{1}{s-i} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{ibt} \langle [T_+(t), T_+] \rangle e^{-i\varphi t}$$

Die Fourier-Variable  $\varphi$  soll darin den für uns interessanten Bereich der Ligandenfeldgrößen  $\alpha^M$  des Mössbauer-Ions überstreichen. Die in 10.1. enthaltenen Wärmebad-Spin-Komponenten  $T_q$  lassen sich unter Anwendung der Definition 6.4. wieder ausdrücken durch die Spin-Operatoren der Restproben-Ionen:

$$10.2. T_q = (g\mu_B)^2 \sum_{n \neq 1} \frac{1}{R_n^3} (S_{nq} - 3enq \sum_{q'} (-1)^{q'} e_{n-q'} S_{nq'}) = \\ = (g\mu_B)^2 \sum_{n \neq 1} \frac{1}{R_n^3} \sum_{q'} S_{nq'} K_n^{qq'} \quad \text{mit:}$$

$$10.3. K_n^{qq'} = (\delta_{qq'} - (-1)^{q'} 3enq e_{n-q'})$$

Der thermische Erwartungswert des Kommutators in 10.1. kann damit als Mehrfachsumme geschrieben werden:

$$10.4. \langle [T_+(t), T_-] \rangle_T = (g\mu_B)^4 \sum_{n, n' \neq 1} \frac{1}{R_n^3 R_{n'}^3} \sum_{q, q'} \langle [S_{nq}(t), S_{n'q'}] \rangle_T K_n^{+1q} K_{n'}^{-1q'}$$

Die Zeitabhängigkeit des Wärmebad-Operators  $T_+(t)$  geht dabei über auf die einzelnen Spins  $S_{nq}(t)$  der Fe-Ionen im Reservoir.

$$10.5. S_{nq}(t) = e^{i\mathcal{H}_R t} S_{nq}$$

Sie wird bestimmt durch den Hamilton-Operator  $\mathcal{H}_R$  des Reservoirs, in dem wir wie bei  $\mathcal{H}_S^0$  nur die beiden größten Beiträge berücksichtigen:

$$10.6. \mathcal{H}_R = \sum_{n \neq 1} (-b S_{nz} + \mathcal{H}_{\text{lig}n})$$

In 10.4. entfallen sogleich alle Glieder mit  $n \neq n'$ , weil zu verschiedenen Ionen gehörende Operatoren vertauschen. Ganz analog zu unserem Vorgehen in Abschnitt 7, wo wir es mit dem Spin des Mössbauer-Ions zu tun hatten, entwickeln wir in den verbleibenden Termen  $S_{nq}(t)$  und  $S_{nq'}$  nach den Eigenfunktionen  $|M\rangle$  von  $S_{nz}$ . Einsetzen in 10.4. führt auf Erwartungswerte des folgenden Typs:

$$10.7. \langle [IM+q] \langle MI], [I\tilde{M}+q'] \langle \tilde{M}I] \rangle_T = \delta_{q-q'} \delta_{M+q, \tilde{M}} (\rho^{M+q} - \rho^M)$$

Die Doppelsumme in den Koordinaten  $q, q'$  wird dadurch auf die Glieder mit  $q' = -q \neq 0$  reduziert. Unsere gesuchte Fourier-Transformierte nimmt mit diesen Ergebnissen folgende Gestalt an:

$$10.8. \Omega(\varphi) = \frac{1}{4} \frac{(g\mu_B)^4}{1-s} \sum_{n \neq 1} \sum_{q \neq 1} \frac{K_n^q K_n^{-1-q}}{R_n^6} \sum_M (p^{M+q} - p^M) (S(S+1) - M(M+1)) \cdot \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i(b-qb + \epsilon_n^{M+q} - \epsilon_n^M - \varphi)t}$$

Das Zeitintegral liefert eine  $\delta$ -Funktion, die nur dann nicht verschwindet, wenn ihr Argument Null wird:

$$10.9. \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i((1-q)b + \epsilon_n^{M+q} - \epsilon_n^M - \varphi)t} = 2\pi \delta((1-q)b + \epsilon_n^{M+q} - \epsilon_n^M - \varphi)$$

Da  $\varphi$  bei unserer Betrachtung die Größenordnung der Ligandenfeld-Energien nicht überschreitet, so daß  $|\epsilon_n^{M+q} - \epsilon_n^M - \varphi| \ll b$ , ist dies nur möglich im Fall  $q=1$ . Daraus ergeben sich weitere Vereinfachungen. Das Produkt  $K_n^M K_n^{-1} = K_n^{M2}$  enthält Informationen über die Richtung, in der das n-te Fe-Ion vom Mössbauer-Ion ausgehend zu finden ist. Ausgedrückt durch den Winkel  $\Theta_n$ , den diese Richtung mit der z-Achse einschließt, lautet es:

$$10.10. K_n^{M2} = (1 - 3 \cos^2 \Theta_n)^2 / 4$$

Aus 10.8. wird damit:

$$10.11. \Omega(\varphi) = \frac{\pi}{8} (g\mu_B)^4 \sum_{n \neq 1} \frac{(1 - 3 \cos^2 \Theta_n)^2}{R_n^6} \sum_M P^{M+1} (S(S+1) - M(M+1)) \cdot \delta(\alpha_n^M - \varphi)$$

Das Wärmebad-Spektrum besteht also aus einer quasi-kontinuierlichen Aneinanderreihung von  $\delta$ -förmigen Beiträgen der einzelnen Ionen. Die Lage  $\alpha_n^M$  dieser Beiträge im Frequenzspektrum hängt nach dem im vorigen Abschnitt Gesagten vom Orientierungswinkel  $\beta_n$  des n-ten Komplexes ab. Wie schon früher bemerkt, ist  $\beta_n$  mit den Lagekoordinaten  $\Theta_n$  und  $R_n$  nicht korreliert. Wir dürfen deshalb eine Mittelung der  $\delta$ -Funktion über alle auftretenden Winkel  $\beta_n$  gesondert durchführen und das Resultat vor die "Gitter"-Summe ziehen.

In unseren abgeschreckten Lösungen ist die Struktur der Flüssigkeit eingefroren. Ihre Packungsdichte ist vergleichbar derjenigen der kompaktesten Kristallgitter. Für kubisch raum-

zentrierte Gitter und solche mit dichtester Kugelpackung erhält man recht einheitlich:

$$10.12. \sum_{n=1} (1-3\cos^2 \theta_n)^2 / R_n^6 \approx 5,8 C_{Fe}^2$$

Die Konzentration  $C_{Fe}$  ist hier definiert durch die Anzahl der  $Fe^{3+}$ -Ionen im Einheitsvolumen. Wir übernehmen 10.12. als Abschätzung und erhalten:

$$10.13. \Omega(\varphi) = \frac{5,8\pi}{8} (g\mu_B)^4 C_{Fe}^2 \sum_M P^{M+1}(S(S+1)-M(M+1)) t^M(\varphi)$$

$t^M(\varphi)$  ist das Ergebnis der Mittelung über alle  $\beta$  bzw.  $x = \cos\beta$  in  $R$ .

$$10.14. t^M(\varphi) = \int_0^1 \delta(\alpha^M(x) - \varphi) dx = \sum_v 1/|\alpha^{M'}(x_v^0(\varphi))|$$

Das Integral über die  $\delta$ -Funktionen enthält die Ableitungen  $\alpha^{M'}(x) = \frac{d\alpha^M(x)}{dx}$ , die ohne weiteres aus 9.14. folgen:

$$10.15. \alpha^{M'}(x) = \begin{cases} D(M+\frac{1}{2}) 6x & \text{für } M = -1/2 \\ D \frac{D}{b} \cdot 8x (9x^2 - 5) & \text{für } M = -1/2 \end{cases}$$

Von ihnen ist der Kehrwert zu bilden an den Nullstellen  $x_v^0(\varphi)$  des Arguments  $\alpha^M(x) - \varphi$ , soweit sie in das Integrationsintervall  $[0,1]$  fallen.

Mit  $\alpha^M(x)$  aus 9.14. findet man je eine solche Nullstelle für  $M \neq -1/2$ , bis zu zwei für  $M = -1/2$ .

$$10.16. x^0(\varphi) = \frac{1}{D} \sqrt{1 + \varphi/D(M+\frac{1}{2})}; \varphi/D \in [-1,2](M+\frac{1}{2}); M \neq -\frac{1}{2}$$

$$x_{\pm}^0(\varphi) = \frac{2}{3} \sqrt{5/4 \pm \sqrt{1 - (9/32)(b/D)(\varphi/D)}}; \varphi/D \in [-1 \pm 1,32/9] \cdot D/b; M = -\frac{1}{2}$$

Man erkennt, daß diese Lösungen jeweils nur in einem beschränkten Intervall der Variablen  $\varphi$  existieren. Der von der 2. Ordnung Störungsrechnung herrührende Faktor  $D/b \ll 1$  sorgt

obendrein dafür, daß dieser Existenzbereich für  $M = -1/2$  sehr schmal ausfällt. Das ist von Bedeutung für die Form des Frequenzspektrums  $\Omega(\varphi)$ ; denn durch die  $\varphi$ -Intervalle ist zugleich die Breite der spektralen Komponenten  $t^M(\varphi)$  festgelegt. Diese ergeben sich aus 10.14 - 16.:

$$10.17. \quad t^M(\varphi) = \begin{cases} \left| \frac{\sqrt{3}}{D(M+\frac{1}{2})^6} \right| \cdot \frac{1}{\sqrt{1+(\varphi/D)/(M+\frac{1}{2})}} & \text{für:} \\ \quad M = -\frac{1}{2}; \varphi/D \in [-1, 2] (M+\frac{1}{2}) & \\ \left| \frac{1}{D} \cdot \frac{b}{D} \cdot \frac{3}{64} \right| \cdot \sum_{\pm} \frac{1}{\sqrt{(54 \pm \sqrt{1-(9/32)(b/D)(\varphi/D)^2})(1-(9/32)(b/D)(\varphi/D))}} & \text{für:} \\ \quad M = -\frac{1}{2}; \varphi/D \in [0, 32/9] \cdot D/b & \\ \left| \frac{1}{D} \cdot \frac{b}{D} \cdot \frac{3}{64} \right| \cdot \frac{1}{\sqrt{(54 - \sqrt{1-(9/32)(b/D)(\varphi/D)^2})(1-(9/32)(b/D)(\varphi/D))}} & \text{für:} \\ \quad M = -\frac{1}{2}; \varphi/D \in [-2, 0] \cdot D/b & \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

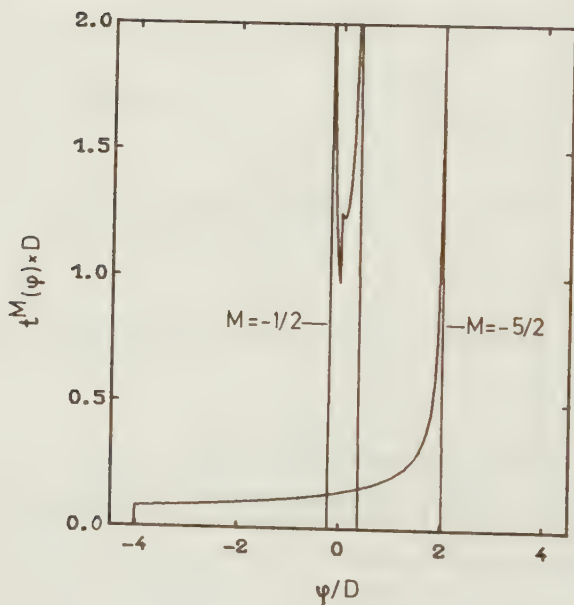


Fig. 2:  $t^{5/2}(\varphi) \cdot D$  und  $t^{1/2}(\varphi) \cdot D$  ( $b/D = 10$ )

In Fig. 2 sind  $t^{-5/2}(\varphi)$  und  $t^{-1/2}(\varphi)$  exemplarisch dargestellt. An die Stelle von  $\sigma$ -Funktionen sind ersichtlich Verteilungen getreten, die fast überall endliche Werte annehmen. Die am Rand der Existenzbereiche auftretenden Divergenzen sind integrierbar und werden z.B. durch eine geringfügige Streuung der D-Werte zum Verschwinden gebracht. Deutlich erkennbar ist auch, daß im Fall  $M = -1/2$  die starke Einengung des spektralen Bereichs eine entsprechende Überhöhung zur Folge hat.

Fig. 3 zeigt beispielhaft ein vollständiges Frequenzspektrum  $\Omega(\varphi)$ , das durch die gewichtete Überlagerung der  $t^M(\varphi)$  gemäß 10.13. zustandekommt. Es weist eine ausgeprägte Struktur auf,

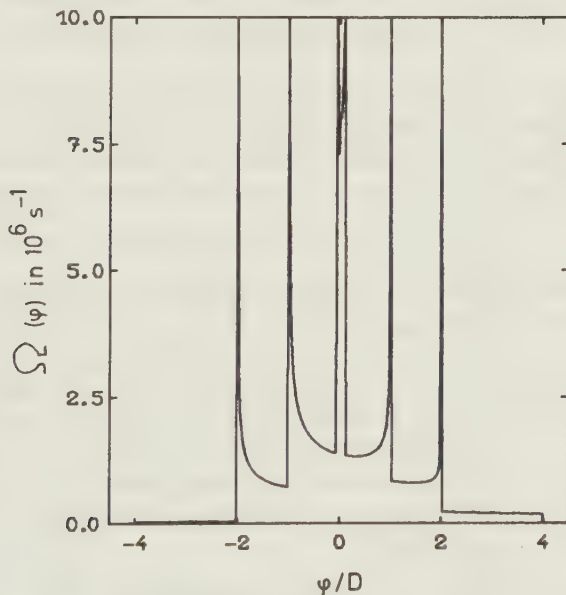


Fig. 3: Wärmebadspektrum ( $H_{\text{ext}} = 60 \text{ kG}$ ,  $T = 20\text{K}$ ,  $C_{\text{Fe}} = 0,7 \text{ mol/l}$ ,  $D = 2 \text{ kGg}\mu_B$ )

die auch durch eine starke Streuung des Ligandenfeld-Parameters  $D$  nicht völlig eingeebnet werden könnte. In der asymmetrischen

Form kommt die ungleiche thermische Besetzung der verschiedenen M-Zustände zum Ausdruck.

Die Relaxationsfrequenzen  $\Omega^M$  sind nun laut 8.10. nichts anderes als die jeweils an den Stellen  $\alpha^M$  herausgegriffenen Werte dieses Spektrums:

$$10.18. \Omega^M = \Omega(\alpha^M)$$

$\alpha^M$  bedeutet dabei die Ligandenfeld-Differenzen im Mössbauer-Komplex. Da aber jeder der unterschiedlich orientierten Komplexe in der Probe diese Rolle übernehmen kann, liefert die Winkelabhängigkeit  $\alpha^M = \alpha^{M(\beta)}$  für jedes M eine Vielzahl verschiedener Frequenzen. Die von den  $\alpha^M$  überstrichenen Bereiche stimmen natürlich mit den Intervallen aus 10.17. überein.

In Fig. 4 sind die aus dem Wärmebad-Spektrum in Fig. 3 resultierenden Relaxationsfrequenzen gegen  $x = \cos\beta$  aufgetragen. Vom stark uneinheitlichen Verlauf abgesehen, erkennt man gut, daß die vom zentralen Teil des Spektrums herrührende Frequenz  $\Omega^{-1/2}$  die anderen deutlich überragt.

#### 11. Zusammenstellung der wichtigsten Ergebnisse und Eigenschaften des C-Modells:

Im Folgenden sollen die wichtigsten Ergebnisse der letzten Abschnitte zusammengefaßt und anschließend diskutiert werden.

Zuerst wollen wir das Bestimmungs-Gleichungssystem 5.5. für die Matricelemente des Green'schen Operators aktualisieren. Mit 6.9. und 7.12. erhält man:

$$11.1. \sum_{M''} ((z - \omega^{M''}) \delta_{M'M''} + i R^{M''M'}) (M'' | \underline{G}^{ag}(z) | M) = \delta_{M'M} p^M$$

Von den  $(2S+1)^2$  Matricelementen von  $\underline{G}^{ag}(z)$  benötigen wir für das Mössbauer-Spektrum nur die  $2S+1$  Summen:

$$11.2. G^{M''ag}(z) := \sum_M C M'' | \underline{G}^{ag}(z) | M)$$

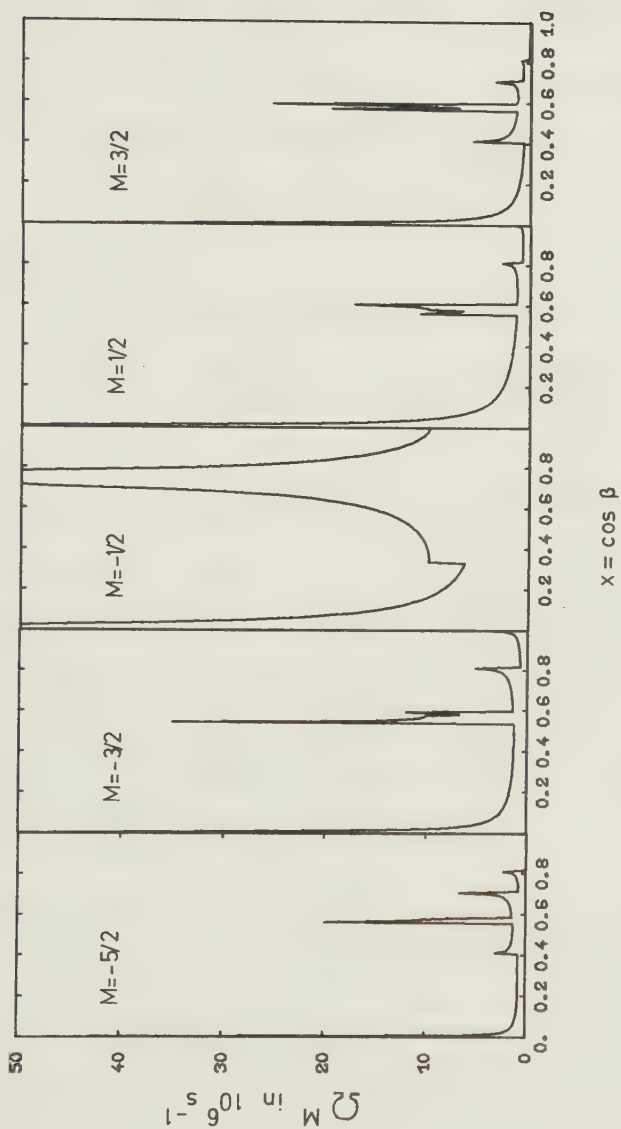


Fig. 4: Relaxationsfrequenzen  $\Omega^M$  ( $H_{\text{ext}} = 60 \text{ kG}$ ,  $T = 20 \text{ K}$ ,  $C_{\text{Fe}} = 0.7 \text{ mol/l}$ ,  $D = 2 \text{ kG} \cdot \text{g} \mu_B$ )

Zu ihrer Bestimmung summieren wir 11.1. über M.

$$11.3. \sum_{M''} (z - \omega^{M'ag}) \delta_{M'M''} + i R^{M'M''} G^{M''ag}(z) = p^{M'}$$

Der Absorptionsquerschnitt 4.19. lautet jetzt:

$$11.4. b_{abs}(z) \propto - \text{Im} \sum_M \sum_{ag} J^{ag} G^{Mag}(z)$$

Die Gleichungen 11.3. enthalten die Linienlagen  $\omega^{Mag}$  des statistischen Mössbauer-Spektrums:

$$11.5. \omega^{Mag} = \omega_0 - (\mu^a m^a / j^a - \mu^g m^g / j^g) (H_{ext} + H_{int} M/S)$$

und die statistischen Gewichte  $p^M$

$$11.6. p^M = e^{bM/k_B T} / \sum_{M'} e^{bM'/k_B T}$$

Die Relaxationsmatrix  $R^{M'M}$  hat folgendes Aussehen:

$$11.7. \begin{pmatrix} 5\Omega^{-5/2} & -5s\Omega^{-5/2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -5\Omega^{-5/2} & 8\Omega^{-3/2} & -8s\Omega^{-3/2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -8\Omega^{-3/2} & 9\Omega^{-1/2} & -9s\Omega^{-1/2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -9\Omega^{-1/2} & 8\Omega^{1/2} & -8s\Omega^{1/2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -9\Omega^{1/2} & 5\Omega^{3/2} & -5s\Omega^{3/2} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & +8s\Omega^{1/2} & +5\Omega^{3/2} \end{pmatrix}$$

Sie enthält den Boltzmann-Faktor  $s = e^{-b/k_B T}$  und die Relaxationsfrequenzen  $\Omega^M$ , die man gemäß:

$$11.8. \quad \Omega^M = \Omega(\alpha^M)$$

aus dem Wärmebad-Spektrum  $\Omega(\psi)$  erhält.

$$11.9. \quad \Omega(\psi) = \frac{5.8\pi}{\theta} (g\mu_B)^4 C_{Fe}^2 \sum_{M'} P^{M'+1}(S(S+1)-M'(M'+1)) \cdot t^{M'}(\psi)$$

mit  $t^M(\psi)$  aus 10.17.

Die Ligandenfeld-Differenzen  $\alpha^M$  hängen ab von  $x = \cos\beta$ :

$$11.10. \quad \alpha^M = \begin{cases} D(M+\frac{1}{2})(3x^2-1) & \text{für } M = -\frac{1}{2} \\ -D(D/6)2(9x^4-10x^2+1) & \text{für } M = -\frac{3}{2} \end{cases}$$

Damit sind alle Voraussetzungen für die numerische Berechnung eines Mössbauer-Spektrums vorhanden.

Im Absorptionsquerschnitt 11.4. erzeugt jedes  $G^{\text{Mag}}(z)$ , d.h. jede Kombination der Quantenzahlen  $M$ ,  $m^a$  und  $m^g$  eine Absorptionslinie. Jede der  $2S+1=6$  Hüllenspinestellungen  $M$  sollte deshalb ein Teilspektrum, bestehend aus  $(2j^a+1)(2j^g+1)=8$  Linien beitragen. Die Auswahlregeln der Dipolstrahlung lassen allerdings nur Kernübergänge mit  $|\Delta m| \leq 1$  zu; von diesen können parallel zum äußeren Feld wiederum nur solche mit  $\Delta m \neq 0$  beobachtet werden, so daß zu jedem  $M$  nur 4 Mössbauer-Linien zu erwarten sind, insgesamt also 24.

Im statischen Fall, d.h. bei verschwindender Relaxation ( $R_{M,M} \rightarrow 0$ ), ist die Auflösung des Gleichungssystems 11.3. trivial. Man erhält Lorentz-Linien mit der natürlichen Linienbreite  $\Gamma$ ; die Linienlagen sind durch 11.5. gegeben. Fig. 5 zeigt ein solches Spektrum, das für die realistischen Werte  $H_{\text{ext}} = 30$  kG,  $H_{\text{int}} = 580$  kG und  $T = 10$  K berechnet wurde. Die Lage der Linien, die zu verschiedenen  $M$ -Quantenzahlen gehören, ist darüber markiert. Vom Rand des Spektrums zur Mitte hin

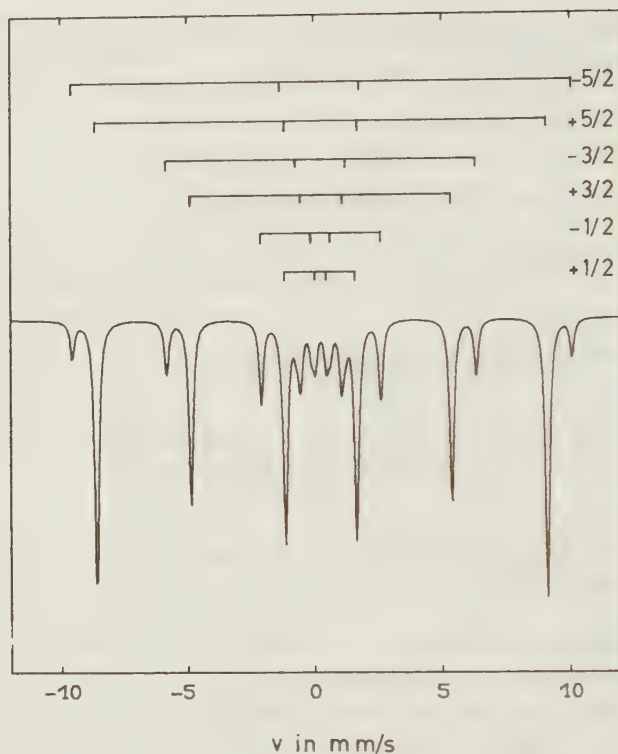


Fig. 5: Statisches Mössbauer-Spektrum ( $H_{\text{ext}} = 30 \text{ kG}$ ,  $H_{\text{int}} = 580 \text{ kG}$ ,  $T = 10 \text{ K}$ )

erkennt man der Reihe nach die Außenlinien der Teilspektren für  $M = -5/2$ ,  $+5/2$ ,  $-3/2$ ,  $+3/2$  und  $-1/2$ , während diejenigen für  $M = +1/2$  bereits im wenig aufgelösten "Gebirge" der sämtlichen Innenlinien verborgen sind. Daß wenigstens im Prinzip alle 24 Linien getrennt liegen, ist eine Auswirkung des äußeren Feldes  $H_{\text{ext}}$ , das für negative  $M$  die Aufspaltung vergrößert, für positive verkleinert. Beim Übergang  $H_{\text{ext}} \rightarrow 0$  fallen die Spektren für  $\pm M$  jeweils aufeinander. Die Intensitäten der 6 Teilspektren sind durch die statistischen Gewichte  $p^M$  bestimmt.

Im uns interessierenden Fall überwiegend langsamer Relaxation liefert die nicht-hermite'sche Relaxationsmatrix 11.7. komplexe Beiträge zu den Größen  $G^{\text{Mag}}(z)$ , deren Imaginärteile die Linienbreiten vergrößern, während die i.a. wesentlich kleineren Realteile Positionsverschiebungen verursachen. Maßgeblich für die Größe dieser Effekte sind die Relaxationsfrequenzen 11.8. Sie charakterisieren den Relaxationsprozeß und stehen deshalb im Mittelpunkt unseres Interesses.

Ihre Abhängigkeit von den Eigenschaften und Zustandsgrößen des physikalischen Systems bieten den Ansatzpunkt, um das Modell einer ausgiebigen Überprüfung zu unterziehen.

Die experimentell am unmittelbarsten zugänglichen Einflußgrößen sind das äußere Magnetfeld  $H_{\text{ext}}$  und die Temperatur  $T$ . Sie gehen, wie schon bei den Linienintensitäten, in der Kombination  $H_{\text{ext}}/T$  in Gestalt der  $p^{\text{M}}$  ein. Ein Blick auf 11.9. zeigt, daß dadurch bei wachsendem Feld oder sinkender Temperatur die hohen zentralen Anteile im Frequenzspektrum  $\Omega(\varphi)$  unterdrückt werden, so daß eine Abnahme der Relaxationseffekte im Mössbauer-Spektrum zu erwarten ist. Dieses Ergebnis bestätigt qualitativ die früher gefundene Magnetfeldabhängigkeit für eine empirische Flipfrequenz  $\Omega/2$ . Zur Deutung wurde damals ein dem Vorfaktor in 8.10. entsprechender Zusammenhang  $\Omega \propto (1-s)$  angenommen. Angesichts der offensichtlich weit komplizierteren Verhältnisse ist die damit erzielte numerische Wiedergabe der Meßdaten wohl eher zufällig.

Zusätzlich tritt das äußere Feld in dem vom Sonderfall  $M = -1/2$  herrührenden Quotienten  $b/D$  auf, der an zwei Stellen eingeht. Einmal verursacht er bei großem  $H_{\text{ext}}$  die starke Überhöhung im Zentrum von  $\Omega(\varphi)$ , zum anderen sorgt er dafür, daß  $\alpha^{-1/2}$  in diesem Bereich variiert und zu einer besonders hohen Frequenz  $\Omega^{-1/2}$  führt. Wir erwarten deshalb, daß im Mössbauer-Spektrum die betroffenen Hüllenzustände mit  $M = \pm 1/2$  gerade bei hohen Feldern durch überdurchschnittliche Relaxationseinflüsse auffallen.

Während der Präparation hat man die Konzentration  $C_{Fe}$  der Probe noch in der Hand, jedenfalls bis zu einer Grenze, die durch die Löslichkeit des verwendeten Salzes gegeben ist. Die  $C_{Fe}^2$ -Beziehung in 11.9. kommt von der Abstandsabhängigkeit der relaxationsverursachenden magnetischen Dipol-Dipol-WW, die quadratisch im Massenoperator auftrat. Sie bietet die Möglichkeit, im Experiment anhand mehrerer Proben unterschiedlicher Konzentration eine größere Spanne von Relaxationsfrequenzen zu überstreichen. Auch der Zusammenhang  $\Omega \propto C_{Fe}^2$  wurde bereits von Sontheimer /2/ bestätigt.

Inwieweit die Stärke des Ligandenfeldes durch die umgebenden Ionen und Moleküle oder durch die Struktur der Eismatrix beeinflusst werden kann, ist vorerst ungeklärt. Wir müssen sie deshalb als konstante Eigenschaft unserer Substanz behandeln und durch konsistente Probenherstellung dafür sorgen, daß diese Konstanz auch tatsächlich gewährleistet ist. Das Ligandenfeld spielt die Rolle eines relaxationsbestimmenden, weil -begrenzenden Mechanismus. Dies kommt in den Komponenten  $t^M(\psi)$  des Wärmebad-Spektrums  $\Omega(\psi)$  zum Ausdruck, in die der Parameter D im wesentlichen umgekehrt proportional eingeht. Im Fall  $M = -1/2$  wird, wie schon dargelegt, diese Wirkung durch den Quotienten  $b/D$  abgeschwächt.

Unser Modell wird nach alledem als bestätigt gelten können, wenn es in der Lage ist, Messungen über einen weiten Bereich von  $H_{ext}$ , T und  $C_{Fe}$  mit einem einzigen D-Wert richtig wiederzugeben. Dieser D-Wert sollte außerdem in einer vernünftigen Relation zu den aus anderen Experimenten erschlossenen stehen. Schließlich müßte sich in den gemessenen Mössbauer-Spektren die Struktur von  $\Omega(\psi)$  und besonders die überdurchschnittliche Frequenz  $\Omega^{-1/2}$  bemerkbar machen.

## II. Experimentelle Überprüfung

### 1. Die Meßapparatur:

Kernstück unserer Meßanordnung (Fig. 6) ist der Helium-Kryostat mit einem supraleitenden Magneten (Teil 11), der die benötigten starken Felder erzeugt. Die Feldstärke parallel zur Spulenchse erreicht bis zu 80 kG mit einer Inhomogenität von weniger als 2 % über die Ausdehnung des Mössbauer-Absorbers (Teil 3 unten). Das Streufeld am Ort der Mössbauer-Quelle (Teil 2 unten) liegt bei etwa 2 o/oo der Innenfeldstärke des Magneten.

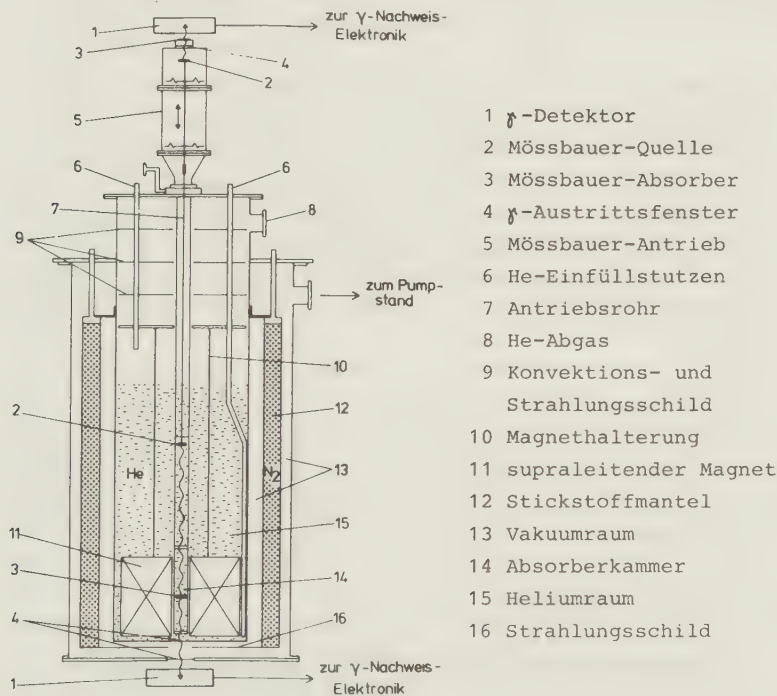


Fig. 6: Meßanordnung mit He-Kryostat

Die Temperatur des Absorbers kann mit Hilfe einer Heizwicklung über die des flüssigen Heliums angehoben werden /13/. Dazu muß die Absorberkammer (Teil 14) vor dem Eintauchen in den Kryostaten auf Vorvakuum ausgepumpt werden. Mit einem Regelgerät (Hersteller: Artronix) können Temperaturwerte zwischen 4,2 K und Raumtemperatur eingestellt und über die Dauer einer Messung bis auf etwa 1/10 K konstant gehalten werden. Das Eingangssignal für die Regelung liefert ein Fe-Konstantan-Thermoelement, dessen Meßstelle am Rand der Absorberscheibe angebracht ist und das seine Referenztemperatur von der He-kalten Wandung der Absorberkammer bezieht. Ein zweites Thermoelement kontrolliert die Temperaturhomogenität über die Probe. Die Zuleitungen werden parallel zum Antriebsrohr (Teil 7) nach oben aus dem Kryostaten geführt.

Der Mössbauer-Antrieb (Teil 5) ist so konstruiert /14/, daß eine Eichmessung (Teile 1,2,3 oben) gleichzeitig mit der eigentlichen Messung (Teile 1,2,3 unten) durchgeführt werden kann. Als Mössbauer-Quelle diene bei allen Messungen ein 21 mCi Präparat von  $^{57}\text{Co}$  in Rh, geliefert von der Fa. Amersham & Buchler. Die  $\gamma$ -Strahlung durchläuft den Absorber parallel zur Magnetfeldrichtung. Der wirksame Raumwinkel wird durch das Eingangsfenster des Detektors (Teil 1 unten) auf 0,2 o/oo beschränkt.

Die weitere Verarbeitung der von den nachgewiesenen  $\gamma$ -Quanten erzeugten Signale erfolgt durch konventionelle Mössbauer-Elektronik mit einer Auflösung von 255 Meßpunkten je Spektrum. Die so gewonnenen Daten können auf Lochstreifen ausgestanzt und zur Auswertung einem Computer eingegeben werden.

## 2. Die Mössbauer-Absorber:

Das Ausgangsmaterial für unsere amorphen  $\text{Fe}^{3+}$ -Proben war  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  mit dem Fe in natürlicher Isotopenverteilung (Merck-Artikel Nr. 3883). Bei der Herstellung von wässrigen Lösungen aus diesem Salz erreicht man bei Zimmertemperatur

einigermaßen problemlos Konzentrationen von etwas mehr als 1 mol/l. Bei einem Säuregrad von  $\text{pH} = 0$ , der durch Zugabe von  $\text{HNO}_3$  eingestellt werden kann, liegen alle Fe-Ionen als  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -Komplexe vor. Schwierigkeiten bereitet es, beim Gefrieren der Lösungen, insbesondere bei kleinen Konzentrationen /15/, die Bildung von Ionen-Clustern zu verhindern. Durch Zusätze von viskositätserhöhenden Substanzen wie Glyzerin /16/ gelingt es, die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen soweit zu reduzieren, daß bei realisierbaren Abkühlgeschwindigkeiten ihre Verteilung über die Probe homogen bleibt. Bei unseren Absorbern diente deshalb eine Mischung aus 60 % Glyzerin und 40 %  $\text{H}_2\text{O}$  dest. als Lösungsmittel.

Die Lösungen wurden in dünnwandige Absorberschälchen aus Plastik eingeschlossen und noch in flüssigem Zustand in der Absorberhalterung festgeschraubt. Das Abkühlen erfolgte durch Auffüllen der Absorberkammer mit flüssigem Stickstoff. Versuche unter vergleichbaren Bedingungen ergaben Abkühlzeiten von wenigen Sekunden; das Ergebnis waren Absorbertabletten von farblos durchsichtigem Aussehen. Nach Entfernen des überschüssigen Stickstoffs wurde die Absorberkammer verschlossen, evakuiert und in kürzester Zeit in den He-kalten Kryostaten eingebaut.

Auf diese Weise wurden drei Absorber verschiedener Konzentration mit der Form kreisrunder Scheiben hergestellt. Der Durchmesser entsprach mit 16 mm dem Einbaumaß der Halterung. Die Dicke variierte in Abhängigkeit von der Konzentration zwischen 1,7 und 2,3 mm, entsprechend einer Schichtdicke von 0,20  $\text{mg } ^{57}\text{Fe}/\text{cm}^2$  bzw. 0,12  $\text{mg } ^{57}\text{Fe}/\text{cm}^2$ . Sie war jeweils so gewählt, daß sie einen Kompromiß zwischen elektronischer und resonanter Kernabsorption darstellte; der Zweck dieser individuellen Dimensionierung war die Optimierung der Meßzeit bei vorgegebener Meßgenauigkeit. Typische Meßdauern für die in dieser Arbeit gezeigten Spektren betrugen danach 30 h.

### 3. Das Auswerteverfahren:

Die Entwicklung des C-Modells hat zu den in Abschnitt I.11. zusammengestellten Resultaten geführt. Wir wollen nun im Folgenden die wesentlichen Gleichungen in eine Form bringen, die einen numerischen Vergleich mit Meßdaten zuläßt, und unser Vorgehen bei diesem Vergleich festlegen.

Bei der Berechnung eines Mössbauer-Spektrums wird  $b_{\text{abs}}(\omega)$  für viele Werte von  $\omega$  benötigt. Das bedeutet, daß ebensooft für jeden Kernübergang das Gleichungssystem für die Green'sche Funktion  $G^{\text{Mag}}(\omega)$  gelöst werden muß. Dieser erhebliche Rechenaufwand läßt sich mit einem Diagonalisierungsverfahren verringern /17/. Zur Erläuterung formulieren wir I.11.3. in einer knappen Schreibweise:

$$3.1. \quad (z \mathbb{1} + Q) \bar{G}(z) = \bar{p}$$

$$z := \omega - \omega_0 + i\Gamma/2$$

ist die Frequenzvariable,

$$\mathbb{1} := (\delta_{M'M})$$

ist die Einheitsmatrix,

$$Q := (\omega_0 - \omega^{\text{Mag}} \delta_{M'M} + iR^{M'M})$$

enthält die Relaxationsmatrix,

$$\bar{G}(z) := (G^{\text{Mag}}(z))$$

ist ein Vektor aus Green's Funktionen,

$$\bar{p} := (p^{M'})$$

enthält die statistischen Gewichte.

Kennt man nun eine Diagonalmatrix  $\mathbb{D}$ , eine weitere Matrix  $\mathbb{U}$  und deren Inverse  $\mathbb{V}$ , so daß  $Q = \mathbb{U} \mathbb{D} \mathbb{V}$ , dann läßt sich 3.1., wie folgt, auflösen:

$$\begin{aligned} \bar{G}(z) &= (z \mathbb{1} + Q)^{-1} \bar{p} = \\ 3.2. \quad &= (\mathbb{U} (z \mathbb{1} + \mathbb{D}) \mathbb{V})^{-1} \bar{p} = \\ &= \mathbb{U} (z \mathbb{1} + \mathbb{D})^{-1} \mathbb{V} \bar{p} \end{aligned}$$

Wir setzen dieses Ergebnis in den Absorptionsquerschnitt ein und kehren sinngemäß zur vorherigen Schreibweise zurück:

$$3.3. \delta_{abs}(\omega) \propto - \text{Im} \sum_{MM''} \sum_{ag} J_{ag} \frac{U_{ag}^{MM''} V_{ag}^{M''M'} \rho^{M'}}{\omega - \omega_0 + i\Gamma/2 + d_{ag}^{M''M''}}$$

Ersichtlich muß jetzt für jeden Kernübergang nur eine einzige Diagonalisierung durchgeführt werden; anschließend kann  $\delta_{abs}(\omega)$  aus einem geschlossenen Ausdruck in Abhängigkeit von  $\omega$  ermittelt werden. Die quadrierten Übergangsmatrixelemente  $I_{ag}^{ag}$  für  $^{57}\text{Fe}$  sind bekannt; die bei uns vorkommenden stehen in dem Verhältnis  $I_{00}^{3/2} : I_{10}^{1/2} : I_{11}^{1/2} : I_{20}^{1/2} = 3:1:1:3$ .

$\delta_{abs}$  aus 3.3. beschreibt vorerst nur den Wirkungsquerschnitt der Kerne, die sich in Komplexen mit ein und derselben Neigung  $\beta$  gegen die z-Achse befinden:  $\delta_{abs}(\omega) = \delta_{abs}(\omega, \beta)$ ; denn ebenso wie die Relaxationsfrequenzen, in die  $\alpha^M(\beta)$  einging, enthält natürlich auch die Relaxationsmatrix und damit  $\delta_{abs}$  noch den Winkel  $\beta$ . Für das Mössbauer-Spektrum der Gesamt-Probe benötigen wir also den Mittelwert über alle Orientierungen:

$$3.4. \delta_{abs}(\omega) = \int_0^\pi \delta_{abs}(\omega, x) dx, \text{ mit: } x = \cos \beta$$

Da diese Integration nicht praktisch durchführbar ist, wollen wir sie durch eine Summation ersetzen. Wir zerlegen dazu den Integrationsbereich  $[0, 1]$  in  $n_s$  gleiche Intervalle. In jedem dieser Intervalle berechnen wir gemittelte Relaxationsfrequenzen  $\bar{\Omega}_i^M$  ( $1 \leq i \leq n_s$ ), die zu  $n_s$  verschiedenen  $b_i^{abs}$  führen. Als Näherung für 3.4. ergibt sich dann:

$$3.5. \delta_{abs}(\omega) \approx \frac{1}{n_s} \sum_{i=1}^{n_s} b_i^{abs}(\omega)$$

Außer für große  $n_s$  wird durch dieses Vorgehen ein Verschmieren der Struktur des Wärmebad-Spektrums  $\Omega(\varphi)$  vorgetäuscht. In der Praxis erweisen sich allerdings für  $n_s$  Zahlen von etwa 10 als ausreichend, da eine weitere Verfeinerung der Einteilung keinen erkennbaren Einfluß auf das Mössbauer-Spektrum hat.

Das Mössbauer-Absorptionsspektrum in Transmission  $Z(\nu)$  erhält man aus dem Absorptionsquerschnitt durch Faltung mit dem

Emissionsspektrum der bewegten Quelle /18/. Für eine Ein-Linien-Quelle mit natürlicher Linienbreite gilt im Grenzfall sehr dünner Absorber näherungsweise:

$$3.6. \quad Z(\nu) = 1 - k \cdot b_{\text{abs}}(\nu)$$

wobei in  $b_{\text{abs}}$  die Linienbreite  $\Gamma$  durch den doppelten Wert zu ersetzen ist. Die Dopplergeschwindigkeit  $v$  tritt an die Stelle von  $\omega$  gemäß:

$$3.7. \quad \omega = \omega_0 (1 + \nu/c)$$

Die einfache Form 3.6. ist für eine Vorauswertung ausreichend, wenn man  $\Gamma$  durch eine empirische Linienbreite  $\Gamma_{\text{Fit}}$  ersetzt. Durch Variation der Konstanten  $k$  im Rahmen eines Least-Squares-Fit kann  $Z(\nu)$  an ein experimentelles Spektrum angepaßt werden. Da bis zu diesem Zeitpunkt die Meßspektren zu- meist nur grob normiert sind, wird gleichzeitig eine gerade Grundlinie angefitet, mit deren Hilfe die Meßdaten anschließend renormiert werden. Das beim Fit anfallende  $\chi^2$  dient als ein Kriterium für die Übereinstimmung von Theorie und Messung.

Im Zuge einer Feinauswertung sind Absorber-Dickeneffekte, be- sondern bei langsamer Relaxation, nicht mehr vernachlässig- bar. Sehr oft versucht man in einem solchen Fall, durch mathe- matische Verfahren wie Fourier-Transformation die Meßdaten vom Einfluß der Absorberdicke zu befreien. Eine Berücksichti- gung der Polarisisation ist dabei nicht in einfacher Weise mög- lich. Da wir vermuten, daß Polarisisationseffekte für die Inten- sitätsverhältnisse bei unseren Messungen von Bedeutung sind, gehen wir den etwas umständlichen umgekehrten Weg und berück- sichtigen die Dickeneffekte im theoretischen Spektrum. Wir zerlegen den Absorptionsquerschnitt in zwei Teile, die jeweils nur für eine von zwei orthogonalen Polarisationsrichtungen der  $\gamma$ -Strahlung definiert sind und führen die Faltungsinte- gration für beide gesondert durch /19/. Das Ergebnis wird von

1 subtrahiert und von da an wieder behandelt wie  $b_{\text{abs}}(v)$  aus 3.6. Die numerische Integration mit 510 Stützpunkten (etwa doppelt so viele wie Meßpunkte) erweist sich als hinreichend genau. Eine Schwachstelle ist der unbekannte Debye-Waller-Faktor unserer Absorber, für den ein Schätzwert eingesetzt werden muß.

Kurz zusammengefaßt verläuft unsere Auswertung also etwa nach folgendem Schema:

1. Vorgabe eines Wertes für den Ligandenfeld-Parameter D
2. Einteilung des  $\cos\beta$ -Bereiches in 10 Intervalle
3. Berechnung von mittleren Relaxationsfrequenzen  $\bar{\Omega}^M$  im ersten Intervall
4. Erstellung der Relaxationsmatrix für vier Kernübergänge
5. Diagonalisierung gemäß 3.2.
6. Berechnung von  $b_{\text{abs}}$  gemäß 3.3.
7. Berechnung von  $\Omega$  im nächsten Intervall  
dann weiter bei 4., bis alle Intervalle abgearbeitet sind
8. Wahlweise Dickenkorrektur
9. Vergleich mit dem Meßspektrum
10. Bei unzureichendem Fit Neubeginn bei 1.

Das Computerprogramm, das die Arbeitsgänge 2.-9. besorgt, ist durch diese Abfolge bereits teilweise charakterisiert. Weitere Einzelheiten finden sich im nächsten Abschnitt.

#### 4. Das Computerprogramm:

Die Struktur des Computerprogramms ist geprägt durch die verwendete Rechnerkonfiguration. Der Rechner der Erlanger Mössbauer-Gruppe besteht aus einer PDP 11/10 (Fa. Digital Equipment Corp.) mit 28 kWords Kernspeicher, zwei Wechselplatten, Fernschreiber, Lochstreifen-Leser und -Stanzer, Bildschirm und Zeichengerät. Die Kombination von Bildschirm und Fernschreiber begünstigt ein Arbeiten im Dialogsystem, wodurch insbesondere die Parameter- und Datenmanipulation sehr handlich wird. Eine der beiden Magnetplatten kann als schneller Massenspeicher für Daten eingesetzt werden; das

ermöglicht den Aufbau von umfangreichen Programmsystemen aus Einzelprogrammen, die über den Speicher wechselwirken. In diesem Sinne ist unser Computerprogramm in vier eigenständige Blöcke gegliedert.

Ein Eingabeprogramm besorgt das Einlesen und Aufbereiten der rohen Meßdaten. Außerdem können sie auf Lochstreifen ausgestanzt oder zusammen mit den Fitkurven in einer Plattendatei mit bis zu 120 Spektren abgespeichert bzw. von dort wieder abgerufen werden.

Ein Display-Programm stellt das Meß- und/oder das theoretische Spektrum am Bildschirm dar.

Ein Plot-Programm erlaubt in ähnlicher Weise die zeichnerische Darstellung.

Das eigentliche Auswerteprogramm ist als Überlagerungsstruktur mit einer Reihe von Unterprogrammen angelegt, entsprechend den im vorigen Abschnitt beschriebenen Arbeitsgängen. Das zugehörige Hauptprogramm hat dabei im wesentlichen nur Organisationsaufgaben. In Fig. 7 wird dies in einem vereinfachten Flußdiagramm gezeigt. Die Datenübertragung erfolgt über mehrere COMMON-Blöcke.

Die starke Gliederung hat den Vorteil der Übersichtlichkeit und der leichten Austauschbarkeit der Bestandteile; dadurch wird die weitere Verwendbarkeit für verwandte Probleme gewährleistet. Der Variabilität dienen auch zusätzliche Eingriffsmöglichkeiten über Akkusalter. Auf diese Weise kann z.B. die Dickenkorrektur übersprungen werden, desgleichen die Anpassung an Meßdaten, wenn nur ein theoretisches Spektrum simuliert werden soll.

Die Programmiersprache ist ein modifiziertes FORTRAN IV. Einige Programmteile, wie die Ein-/Ausgabe- und die Least-Squares-Routinen sowie kleinere Hilfsprogramme konnten aus bestehenden

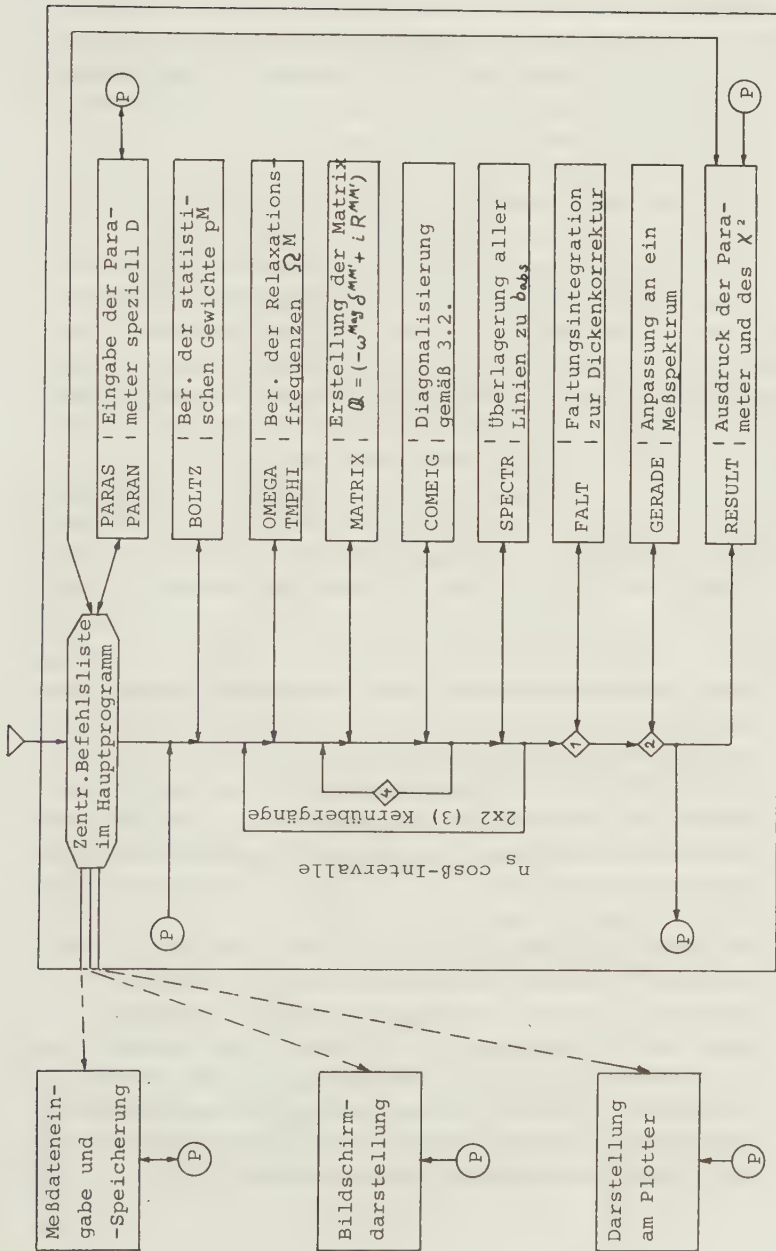


Fig. 7: Flußdiagramm zum Auswerteprogramm;

(P) = Datenplatte, ◇ = Akkushalter Nr. n

Programmsystemen übernommen werden. Die Diagonalisierung leistet ein Programm von P.J. Eberlein /20/, das von ALGOL auf FORTRAN umgeschrieben wurde. Die Rechenzeit für ein Spektrum mit 510 Geschwindigkeitspunkten beträgt ohne Dickenkorrektur für jedes  $\cos\beta$ -Intervall etwa 2 min.

### 5. Die Versuchsbedingungen:

Unser Ziel ist es, die im ersten Teil der Arbeit diskutierten Vorhersagen des C-Modells anhand von Mössbauer-Spektren umfassend zu überprüfen. Besonders reizvoll erscheint die Möglichkeit, die von verschiedenen Ordnungen der Störungsrechnung herrührenden Unterschiede der Relaxationsfrequenzen  $\Omega^{M \neq -1/2}$  und  $\Omega^{-1/2}$  zu demonstrieren. Das erfordert eine sorgfältige Planung der Versuchsbedingungen.

Wünschenswert wäre es, alle Einflußgrößen in möglichst weiten Grenzen zu variieren. Von der experimentellen Durchführbarkeit abgesehen, spielen dabei folgende Gesichtspunkte eine Rolle:

1. Die Relaxationseffekte sollen sich im Mössbauer-Spektrum deutlich bemerkbar machen, nach Möglichkeit von Auge erkennbar sein. Die Relaxationsfrequenzen dürfen deshalb nicht zu klein sein und die davon betroffenen Hüllenzustände müssen hinreichend besetzt sein. Das erreicht man einerseits durch hohe Konzentration  $b_i$ 's in die Gegend der Löslichkeitsgrenze, d.h.  $C_{Fe} \lesssim 1$  mol/l, andererseits durch nicht zu tiefe Temperaturen und nicht zu hohe Magnetfelder, etwa so, daß  $k_B T \gtrsim g \mu_B H_{ext}$ .
2. Nebeneffekte sind zu vermeiden. Hier kommt vor allem die mit steigender Temperatur drastisch anwachsende Spin-Gitter-Relaxation in Frage. Messungen oberhalb von 78 K /21/ lassen nach vorsichtiger Extrapolation in den Bereich tiefer Temperaturen erwarten, daß sie unter etwa 25 K zu vernachlässigen ist. Wir beschränken uns darum auf  $T \leq 20$  K. Tatsächlich waren bei einer Testmessung auch bei 30 K noch keine auffälligen Störeinflüsse erkennbar.

3. Der Gültigkeitsbereich des Modells darf nicht überschritten werden. Eine wesentliche Einschränkung für  $H_{\text{ext}}$  resultiert aus der Bedingung  $b \gg D$ , die es uns gestattet, mit den Eigenzuständen des  $S_z$ -Operators zu rechnen. Um einen Mindestwert für das anzulegende Feld abzuschätzen, benötigen wir deshalb eine Vorausinformation über die Stärke des Ligandenfeldes. Im Zusammenhang mit Ramanstreudaten findet man für vergleichbare  $\text{Fe}^{3+}$ -Komplexe D-Werte bis zu  $0.19 \text{ cm}^{-1}/10/$  entsprechend etwa  $2 \text{ kG} \cdot g\mu_B$ . Um einen direkter auf unser Problem bezogenen Wert zu erhalten, wurden in einem ersten Auswertungs-Schritt die früheren Messungen am gleichen System bei  $4,2 \text{ K}$  /2/ mit Hilfe des oben beschriebenen Auswerteprogramms analysiert. Die Spektren ließen sich gut wiedergeben, wobei die Fitqualität mindestens die der früheren Auswertung im Rahmen des stochastischen Spin-Flip-Modells erreichte. Der günstigste D-Wert lag bei  $1,7 \text{ kG} \cdot g\mu_B$ , war aber aufgrund der experimentellen Bedingungen recht wenig signifikant. Sicherheitshalber beschränken wir uns auf  $H_{\text{ext}} \gg 20 \text{ kG}$ , damit wenigstens eine Größenordnung zwischen  $b$  und  $D$  liegt.
4. Damit die ausgeprägte Struktur des Wärmebad-Spektrums  $\Omega(\varphi)$  zur Geltung kommt, sollen die Mössbauer-Linien gut aufgelöst werden, so daß speziell die zu erwartenden unterschiedlichen Verbreiterungen hervortreten. Eine einfache Betrachtung, z.B. anhand von Fig. 5 und der dazu gegebenen Erläuterungen, liefert als in diesem Sinne günstige Magnetfeldstärke  $H_{\text{ext}} = H_{\text{int}} / 4S$ . Dann liegen die Außenlinien im Mössbauer-Spektrum gerade äquidistant und sind bis auf den Fall  $M = +1/2$  einfach zu studieren. Besonders die Wirkung der aus dem Rahmen fallenden Relaxationsfrequenz auf den  $M = 1/2$ -Zustand müßte hervorstechen. Bei einem recht gut bekannten inneren Feld von rund  $580 \text{ kG}$  ergibt sich  $H_{\text{ext}} \approx 58 \text{ kG}$ .
5. Im Verlauf der Experimente ist es nützlich, zur Kontrolle einen Anschluß an die früheren Messungen zu haben. Zwei der drei verwendeten Proben wurden deshalb so hergestellt, daß sie mit früheren in der Konzentration  $C_{\text{Fe}}$  überein-

stimmten.

Als Kompromiß aus diesen einander teilweise zuwiderlaufenden Forderungen wurden folgende experimentellen Parameter festgelegt:

- 3 Konzentrationen: 0,43 mol/l, 0,7 mol/l, 0,96 mol/l
- 2 Magnetfelder : 20 kG und 60 kG
- 3 Temperaturen : 4,2 K, 12 K und 20 K

Mit  $C_{Fe}^2$  variieren die Relaxationsfrequenzen dabei um einen Faktor 5. Der Quotient  $H_{ext}/T$  ändert sich um etwa das 14-fache.

Zur Kontrolle der Glasbildung soll außerdem für jede Probe ein Nullfeld-Spektrum aufgenommen werden.

## 6. Meßergebnisse und Diskussion:

In diesem Abschnitt soll eine Auswahl der gemessenen Mössbauer-Spektren zusammen mit den theoretischen Kurven gezeigt werden. Die der Rechnung zugrundeliegenden spektralen Parameter sind überwiegend gut bekannt und werden durch unsere Messungen zumeist nur bestätigt oder präzisiert. Das innere Magnetfeld am Kernort beträgt  $H_{int} = (581 \pm 2 \text{ kG})$ . Eine Quadrupol-Aufspaltung ist nicht erkennbar. Für die natürliche Linienbreite, gemittelt über Quelle und Absorber, wurde  $\Gamma = 0.11 \text{ mm/s}$  eingesetzt. Der beste Wert für unseren einzigen Modellparameter, die Stärke des Ligandenfeldes, ergab sich zu  $D = 2,2 \text{ kG} \cdot g\mu_B$ .

Die Spektren sind im Folgenden so zusammengestellt, daß jede Serie überwiegend einen Aspekt unseres Modells zu beurteilen erlaubt:

Fig. 8 zeigt Messungen bei 20 K in einem Feld von 60 kG. Von oben nach unten nehmen mit anwachsender Konzentration die Linienbreiten ganz allgemein zu. Geradezu dramatisch wirkt sich die Verbreiterung auf die Außenlinien des  $M = -1/2$ -Zustandes aus (durch Pfeile gekennzeichnet); bei der höchsten

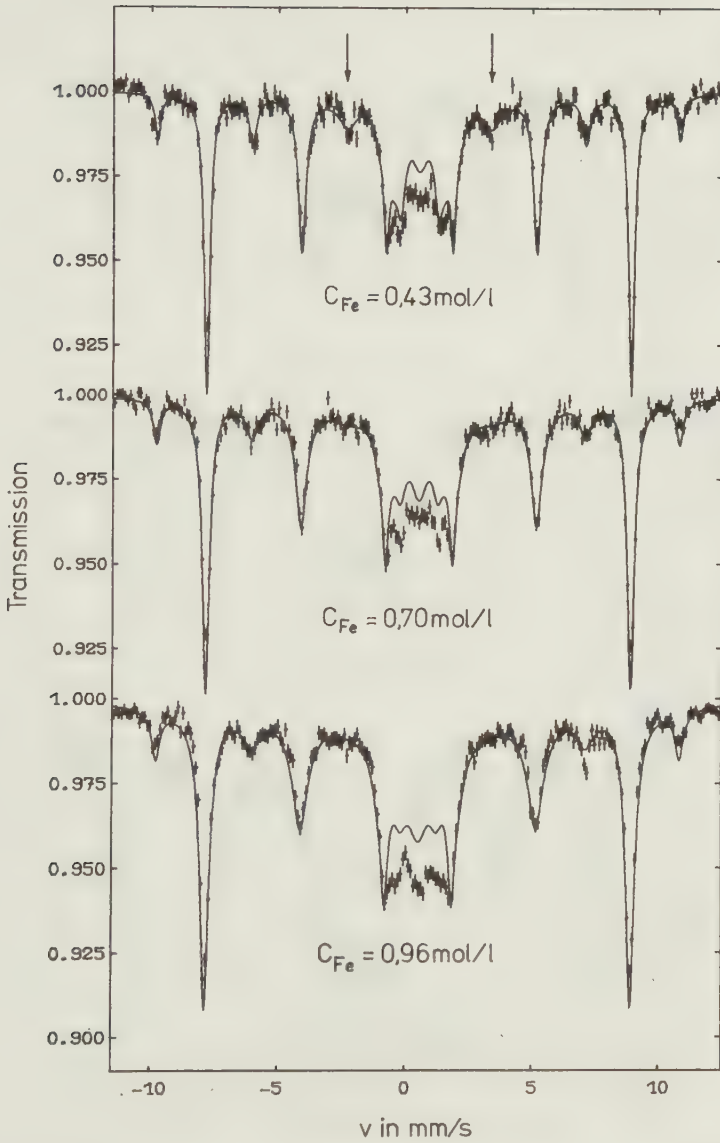


Fig. 8: Mössbauer-Spektren bei versch. Konzentrationen  
(  $H_{ext} = 60 \text{ kG}$  ,  $T = 20 \text{ K}$  )

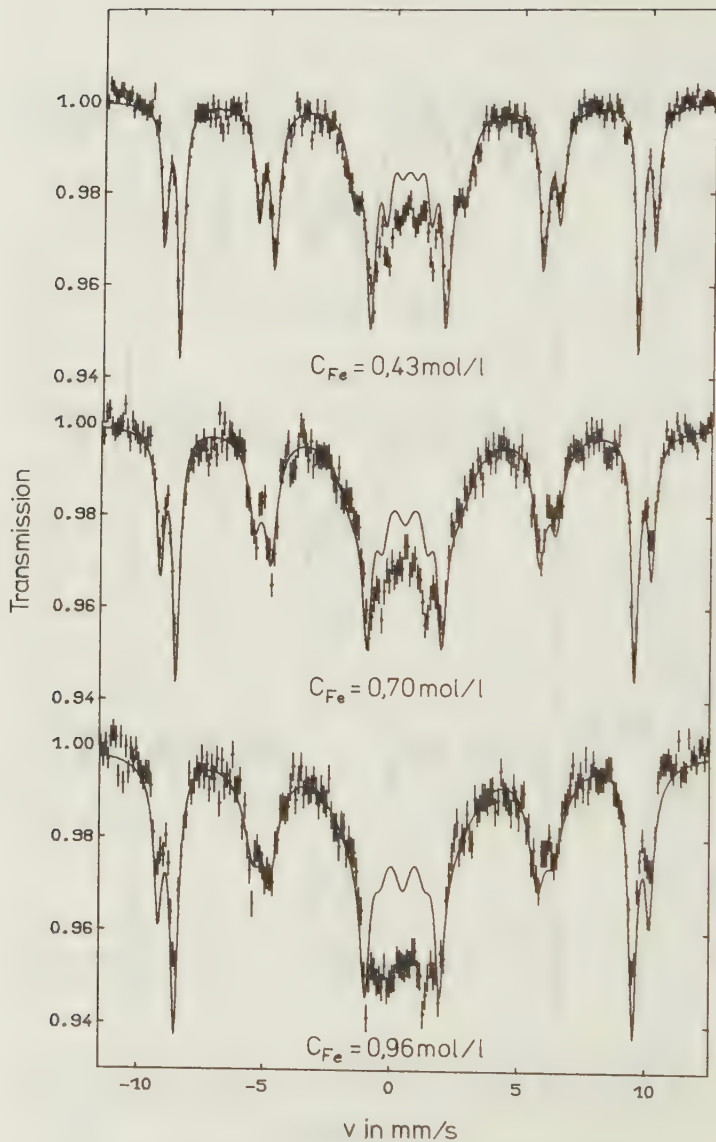


Fig. 9: Mössbauer-Spektren bei versch. Konzentrationen  
(  $H_{ext} = 20 \text{ kG}$  ,  $T = 20 \text{ K}$  )

Konzentration sind sie bereits bis zur Unkenntlichkeit verschmiert. Die zentrale Überhöhung im  $\Omega$  ( $\Psi$ )-Spektrum wird dadurch eindrucksvoll belegt.

Auch die übrigen Linien verhalten sich nicht einheitlich. Dies ist besser in Fig. 9 zu erkennen, die eine gleichartige Folge von Messungen für  $H_{\text{ext}} = 20$  kG wiedergibt. Die Außenlinien der  $\pm 3/2$ -Zustände verbreitern erheblich stärker als die zu  $M = \pm 5/2$  gehörenden, in Übereinstimmung mit den Aussagen des C-Modells über die Relaxationsfrequenzen  $\Omega^{-3/2}$  und  $\Omega^{1/2}$  bzw.  $\Omega^{-5/2}$  und  $\Omega^{3/2}$ .

Zu belegen ist noch der Einfluß des Quotienten  $H_{\text{ext}}/T$  auf die Spektren. Das geschieht in den Fig. 10 und 11, die Mössbauerspektren bei zwei verschiedenen Magnetfeldern in Abhängigkeit von der Temperatur zeigen.

Alle Spektren werden in den wesentlichen Zügen durch die Theorie richtig wiedergegeben. Geringfügige Abweichungen finden sich an den Flanken der Außenlinien, die aus unbekannten Gründen etwas asymmetrischer ausfallen als berechnet. In der Spektrumsmitte wird die Intensität meistens etwas unterschätzt. Möglicherweise deutet sich darin das Erreichen einer Gültigkeitsgrenze unseres Modells an, die durch die Bedingung  $\mathcal{H}_{\text{dip-dip}} \cdot \tau_c \ll \hbar$  für die störungstheoretische Behandlung des Massenoperators gesetzt wird. Dieser war von zweiter Ordnung in  $\mathcal{H}_{\text{dip-dip}}$  und enthielt das Zeitintegral über eine Korrelationsfunktion, die gerade durch  $\tau_c$  charakterisiert wurde. Der Massenoperator führte auf die Relaxationsmatrix, so daß für deren Elemente größenordnungsmäßig folgender Zusammenhang besteht:  $(S(S+1) - M(M+1)) \Omega^M \sim (\mathcal{H}_{\text{dip-dip}} / \hbar)^2 \cdot \tau_c$ . Wegen der beträchtlichen Unterschiede zwischen den  $\Omega^M$ , ergeben sich daraus offenbar auch verschiedene Korrelationszeiten  $\tau_c$ . Einsetzen dieser  $\tau_c$  in die obige Ungleichung liefert die Bedingungen:  $(S(S+1) - M(M+1)) \Omega^M \ll \mathcal{H}_{\text{dip-dip}} / \hbar$ . In unserer konzentriertesten Probe, wo die in Frage stehenden Unstimmigkeiten am meisten auffallen, ist in der magnetischen Sättigung  $\mathcal{H}_{\text{dip-dip}} / \hbar \sim 10^9 \text{ s}^{-1}$ . Für den besonders kritischen Fall

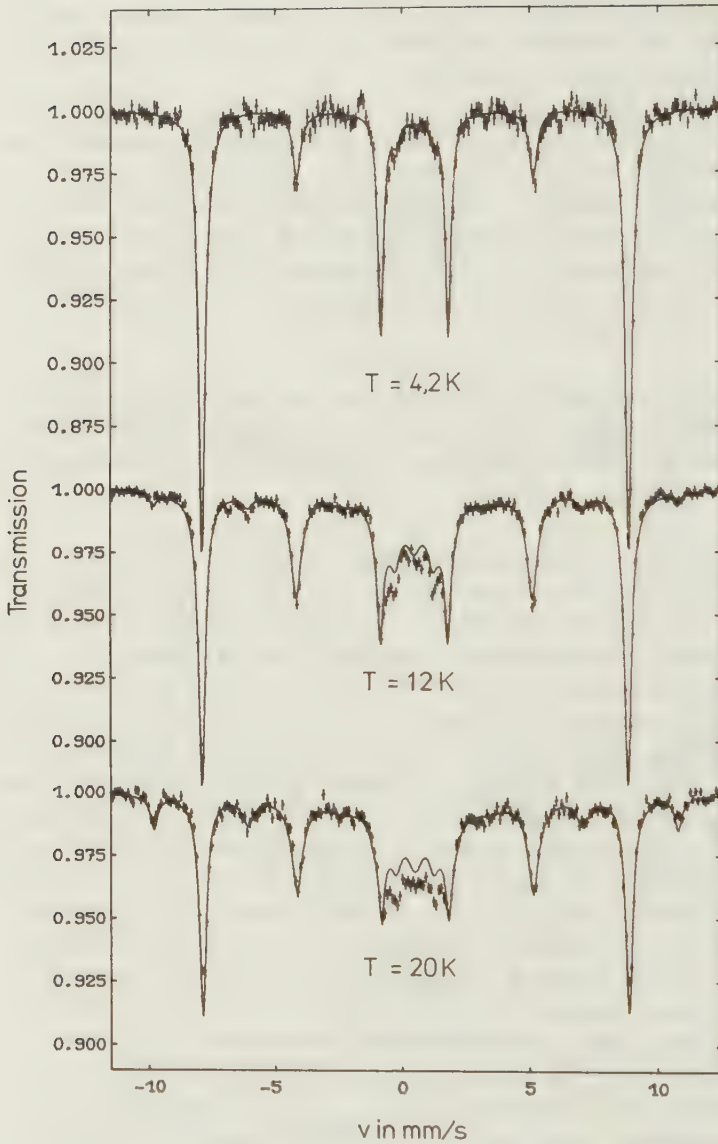


Fig. 10: Mössbauer-Spektren bei versch. Temperaturen  
(  $H_{\text{ext}} = 60\text{ kG}$  ,  $C_{\text{Fe}} = 0.7\text{ mol/l}$  )

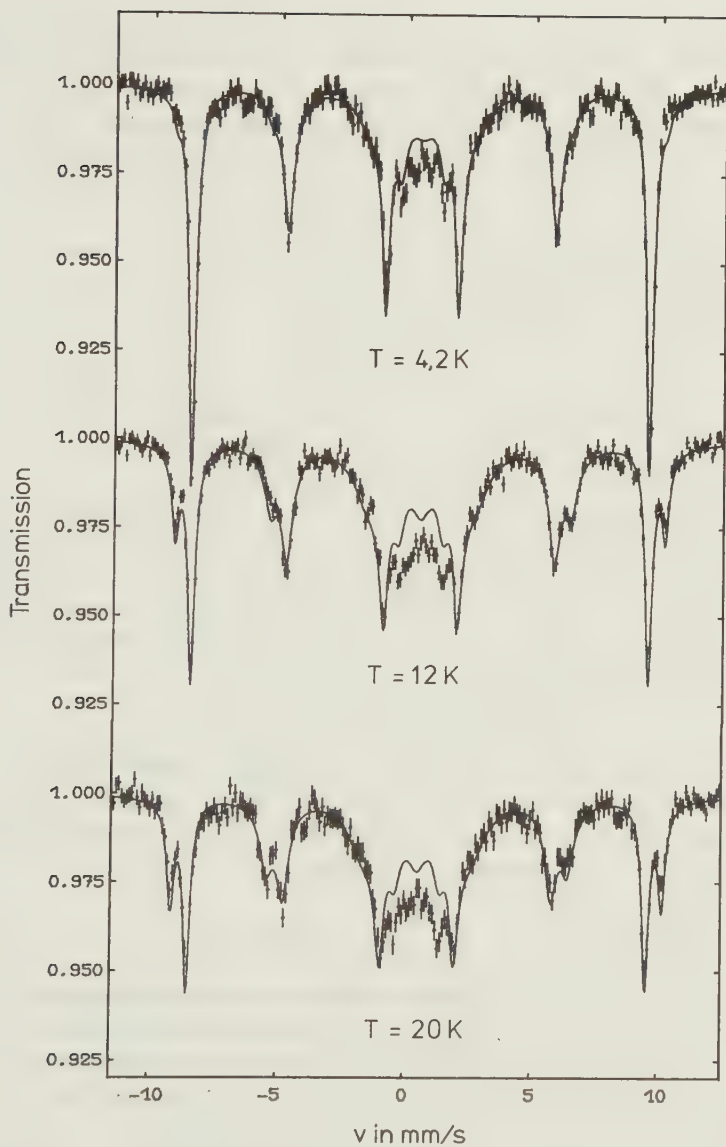


Fig. 11: Mössbauer-Spektren bei versch. Temperaturen  
(  $H_{\text{ext}} = 20\text{ kG}$  ,  $C_{\text{Fe}} = 0.7\text{ mol/l}$  )

$M = -1/2$  bei 60 kG und 20 K (siehe Fig. 8 unten) beträgt die Übergangswahrscheinlichkeit im Mittel über alle Orientierungswinkel  $\beta$   $9\Omega^{-1/2} \approx 5 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ . Die starke Streuung um diesen Mittelwert (siehe Fig. 4) hat zur Folge, daß wenigstens für einen Bruchteil der Fe-Ionen in dieser Probe unsere Näherung für den Massenoperator fragwürdig wird. In den anderen Fällen ist ihre Voraussetzung dagegen erfüllt, besonders für  $M = -1/2$ , da hier der Quotient  $D/b$  für erheblich niedrigere Relaxationsfrequenzen sorgt. Insgesamt kann das C-Modell durch die gezeigten Spektren als bestätigt gelten.

Einen Vergleich für unseren Modellparameter  $D$  ermöglicht eine Untersuchung des  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -Komplexes in gefrorener Lösung durch Knudsen /9/, die während der Vorbereitung zu unseren Experimenten veröffentlicht wurde. Sie befaßt sich mit Mössbauer-Messungen an magnetisch stark verdünnten Lösungen in Magnetfeldern von wenigen Gauß bis zu einigen kGauß. Die Auswertung erfolgte im Rahmen des Spin-Hamilton-Formalismus und lieferte einen  $D$ -Wert, der mit dem unseren vergleichbar ist, sowie je einen Wert für einen rhombischen und einen kubischen Ligandenfeldanteil  $E$  bzw.  $a$ :

$$D = 0.10 \text{ cm}^{-1} \triangleq 1,1 \text{ kG} \cdot g\mu_B, E = 0.02 \text{ cm}^{-1}, a = 0.017 \text{ cm}^{-1}$$

Die Fehler werden mit jeweils etwa 10 % angegeben. Zusätzlich sind die Werte für  $D$  und  $E$  Verteilungen unterworfen mit Variationen von 20 % bzw. 50 % nach beiden Seiten. Zunächst wird unsere näherungsweise Annahme eines axialen Ligandenfeldes durch diese Ergebnisse nochmals gerechtfertigt. Der  $D$ -Wert ist kleiner als der unsere.

Eine Diskussion dieser Diskrepanz mündet zwangsläufig in die Frage nach dem Ursprung der Verzerrung des Wasser-Oktaeders. Im Gegensatz zu vergleichbaren  $\text{Fe}^{2+}$ -Komplexen, wo sich der deformierende Mechanismus durch den Jahn-Teller-Effekt quantitativ verstehen läßt, liegt er beim  $\text{Fe}^{3+}$  weitgehend im Dunkeln. Die Ursache für die Verzerrung ist entweder

- a) im Ligandenkomplex selbst oder
- b) in seiner Umgebung

zu suchen. Möglichkeit a) ist nicht a priori von der Hand zu weisen, auch wenn eine Modellvorstellung dazu fehlt. In einem solchen Fall hätte man mit wohldefinierten Werten für die Ligandenfeldgrößen zu rechnen und eine Erklärung für unseren abweichenden D-Wert zu finden. Einige Ansätze dazu sollen im Folgenden angedeutet werden.

Naheliegend ist eine Abschätzung der zusätzlichen korrelationszerstörenden und damit relaxationsbegrenzenden Wirkung des rhombischen Ligandenfeld-Anteils E. Eine längere Rechnung ergibt im Mittel einen Aufschlag auf D im Sinne von  $D \rightarrow \sqrt{D^2 + 3E^2}$ . Selbst bei großzügiger Abschätzung ergibt sich daraus eine Erhöhung um weniger als 10 %.

Eine breite Verteilung von D-Werten führt zum Auftreten sowohl schneller als auch langsamer relaxierender Komponenten im Mössbauer-Spektrum. Letztere zeigen schärfere Linien und werden deshalb leicht sowohl von Auge als auch durch den Fit überbewertet. Dadurch wird ein im Mittel niedrigerer D-Wert vorgetäuscht. Numerische Tests gingen tatsächlich beachtlich in diese Richtung; für systematische Untersuchungen erfordern sie aber einen untragbaren Aufwand an Rechenzeit.

Schließlich können auch die in unserem Modell gemachten Näherungen den D-Wert noch geringfügig verfälschen; so ist z.B. die Abschätzung der Gittersumme I.10.13. mit Unsicherheiten von mindestens 10 % behaftet.

Ist die Ursache für die Verzerrung des Ligandenkomplexes vom Typ b), so ist es plausibel, daß die Ligandenfeldparameter in weiten Grenzen von der Zusammensetzung und Herstellung der Probe abhängen werden. pH-Wert, Abkühlgeschwindigkeit und die Art und Konzentration des zugesetzten Glasbildners sollten dann eine Rolle spielen.

Unter all diesen Gesichtspunkten ist unser etwas hoher D-Wert akzeptabel; angesichts der indirekten Bestimmungsmethode war die Erwartung von vorneherein eher auf die passende Größen-

ordnung gerichtet.

In Fig. 12 werden abschließend ein statisches (d.h. relaxationsfreies), ein im stochastischen Modell gerechnetes und ein aus dem C-Modell gewonnenes Spektrum gegeneinander gestellt. Letzterem sind die entsprechenden Meßdaten unterlegt. Der Vergleich dokumentiert den Fortschritt im Verständnis von Mössbauer-Spektren mit Relaxation.

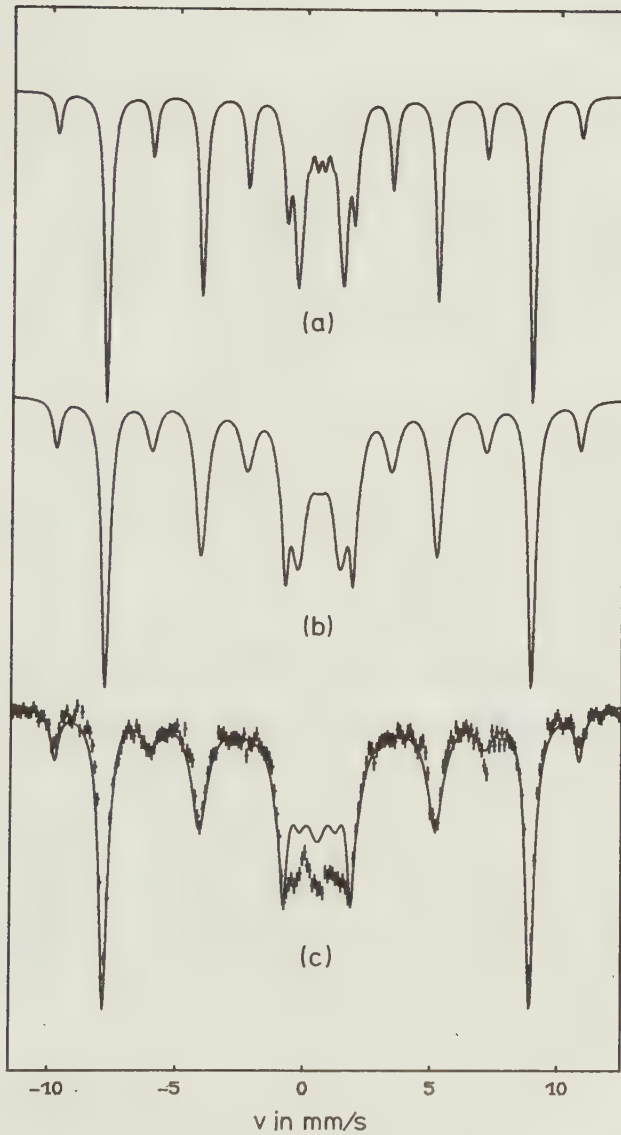


Fig. 12: Vergleich von gerechneten Spektren  
a) ohne Relaxation,  
b) im stochastischen Modell,  
c) im C-Modell.

### Zusammenfassung:

Unter Verwendung eines in der Relaxations-Theorie gebräuchlich gewordenen Formalismus wird für den Spezialfall einer amorphen Substanz ein quantenmechanisches Modell für die paramagnetische Spin-Spin-Relaxation entwickelt. Das konkret betrachtete System sind gefrorene Lösungen eines Eisen(III)-Salzes, in denen das Eisen-Ion von sechs Wassermolekülen umgeben ist. Der Bedeutung, die dieser Ligandenkomplex für die untersuchten Phänomene hat, wird durch die Bezeichnung C-Modell (c = complex) Rechnung getragen.

Im Rahmen dieses Modells wird der Relaxationsprozeß durch mehrere, zum Teil stark unterschiedliche Relaxationsfrequenzen charakterisiert. Sie treten an die Stelle der einheitlichen Flipfrequenz früherer Ansätze und sind im Gegensatz zu dieser aus den mikroskopischen Eigenschaften der Probe berechenbar. Einziger Modellparameter ist die Stärke des relaxationsbestimmenden Ligandenfeldes.

Um das Modell einer experimentellen Überprüfung zu unterziehen, werden zunächst die geeignetsten Versuchsbedingungen herausgearbeitet. Die daraufhin gemessenen Mössbauer-Spektren sind über den gesamten Bereich der experimentellen Einflußgrößen gut durch einen einzigen Wert für den Ligandenfeldparameter zu beschreiben. Dieser beträgt  $D = 2,2 \text{ kg} \cdot \text{g} \mu_B$  entsprechend etwa  $0,2 \text{ cm}^{-1}$ . Er liegt etwas über den vergleichbaren Literaturwerten, bleibt aber im Rahmen vernünftiger Erwartungen. Die wesentlichsten Züge des C-Modells, besonders die Unterschiedlichkeit der Relaxationsfrequenzen können anhand der Spektren augenfällig demonstriert werden.

Literatur:

- / 1/ F. van der Woude, Thesis, Groningen 1966  
F. van der Woude and A.J. Dekker, phys.stat.sol. 13,  
181 (1966)
- / 2/ F. Sontheimer, Dissertation, Erlangen 1975  
F. Sontheimer, D.L. Nagy, I. Dézsi, T. Lohner, G. Ritter,  
D. Seyboth, and H. Wegener, J. Physique, 35, C6-443  
(1974)
- / 3/ R. Zwanzig, Physica 30, 1109 (1964)
- / 4/ H. Gabriel, phys. stat. sol. 23, 195 (1967)  
H. Gabriel, J. Bosse, and K. Rander, phys. stat. sol.  
27, 301 (1968)
- / 5/ H. Schwegler, phys. stat. sol. 41, 353 (1970)  
H. Schwegler, Fortschritte der Physik 20, 251 (1972)
- / 6/ W. Vollmann, Diplomarbeit, FU Berlin 1973
- / 7/ H. Wegener, Vorlesung "Relaxationstheorie", Erlangen  
1975
- / 8/ M. Blume and J.A. Tjon, Phys. Rev. 165, 446 (1968)
- / 9/ J.E. Knudsen, J. Phys. Chem. Solids 38, 883 (1977)
- /10/ S.A. Cotton and J.F. Gibson, J. Chem. Soc. A, 1693,  
London 1971
- /11/ A.M. Afanasév, V.D. Gorobchenko, I. Dézsi, I.I. Lukashevich  
and N.I. Filippov, Soviet Phys. JETP 35, 355 (1972)
- /12/ A.R. Edmonds, "Angular Momentum in Quantum Mechanics",  
Princeton University Press 1957
- /13/ N. Zeman, Diplomarbeit, Erlangen 1977
- /14/ F. Sontheimer, Diplomarbeit, Erlangen 1972
- /15/ S. Mørup and N. Thrane, Chem. Phys. Lett. 21, 363 (1973)
- /16/ I. Dézsi, Report KFKI-72-52, Budapest 1972
- /17/ M.J. Clauser, Phys. Rev. B3, 11, 3748 (1971)
- /18/ H. Wegener, "Der Mössbauer-Effekt und seine Anwendung  
in Physik und Chemie", Bibliographisches Institut,  
Mannheim 1966
- /19/ R.M. Housley, R.W. Grant, and U. Gonser, Phys. Rev.  
174, 351 (1968)
- /20/ P.J. Eberlein, Numer. Math. 14, 232 (1970)
- /21/ J.E. Knudsen and S. Mørup, Proc. Int. Conf. Mössb. Spect.,  
Vol. I, 4-3, Bucharest 1977

Von Prof. Dr. H. Wegener, der diese Arbeit angeregt hat, habe ich weit mehr gelernt, als zu ihrem Gelingen erforderlichlich war.

Herr Dr. D. Seyboth war immer bereit, bei Schwierigkeiten helfend einzugreifen.

Mein Kollege Dipl.-Phys. N. Zeman hat in kameradschaftlicher Weise mit zugepackt, wo zwei Hände nicht ausreichten.

Ihnen, wie allen, die Geduld mit mir hatten, danke ich herzlich.

Zu Dank verpflichtet bin ich auch dem Bundesministerium für Forschung und Technologie, das einen Teil der Mittel für die verwendeten Geräte zur Verfügung stellte und mich persönlich finanziell unterstützte.

## LEBENS LAUF

Karl Wimmer

geboren am  
in

13. März 1949  
Fürth/Bayern

Eltern

Omnibusfahrer Johann Wimmer  
und seine Ehefrau Lotte, geb.  
Neumayer

Familienstand

verheiratet seit 24. Februar 1977  
mit Elise Wimmer, geb. Bathelt

Schulbildung

1955 - 1968 Rudolf-Steiner-Schule  
Nürnberg, einheitliche Volks- und  
Höhere Schule  
Juli 1968 Reifeprüfung am Neuen  
Gymnasium Nürnberg

Studium

1968 - 1974 Studium der Physik an  
der Universität Erlangen-Nürnberg

Prüfungen

April 1971 Diplom-Vorprüfung  
November 1974 Diplom-Hauptprüfung

Stellungen

Seit 19. November 1974 wissen-  
schaftlicher Angestellter mit  
abgeschlossener Hochschulausbildung  
am Physikalischen Institut der  
Universität Erlangen-Nürnberg

Erlangen, den 17. Mai 1979

1950-1951

1951-1952

1952-1953

1953-1954

1954-1955

1955-1956

1956-1957

1957-1958

1958-1959

1959-1960

1960-1961

